Synthese adrenalinähnlicher ß-Aminosilylether und ihrer Kohlenstoffanaloga

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Matthias Bockhorst

aus Köln

Düsseldorf 1983

Synthese adrenalinähnlicher ß-Aminosilylether und ihrer Kohlenstoffanaloga

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Matthias Bockhorst

aus Köln

Düsseldorf 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. L. Birkofer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündlichen Prüfung: 18.7.1983

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretischer Teil	11
2.1	Synthese der Silapharmaka	11
2.1.1	Allgemeiner Syntheseweg	11
2.1.2	Synthese der Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silane	12
2.1.3	Umsetzung der Chlorsilane (14a) - (14d) mit Alkohol	14
2.1.4	Reaktion der Chlormethylsilane (15a) - (15d) mit Aminen	16
2.1.5	Versuche zur Derivatisierung der erhaltenen ß-Aminosilylether (16a) - (26d)	18
2.2	Synthese analoger Kohlenstoffverbindungen	24
2.2.1	Allgemeine Betrachtungen	24
2.2.2	ß-Halogenether - Synthese und Umsetzung mit Aminen	24
2.2.2.1	Synthese von ß-Halogenethern	24
2.2.2.2	Umsetzung von ß-Halogenethern mit Aminen	26
2.2.3	Versuche zur Veretherung von ß-Aminoalkoholen	34
2.2.3.1	Umsetzung von Alkoholen mit Dialkylsulfaten	34
2.2.3.2	Reaktionen von Alkoholen mit Diazoalkanen	35
2.2.3.3	Umsetzung von Alkoholaten mit Alkylhalogeniden	36
3	Experimenteller Teil	39
4	Pharmakologischer Anhang	95
5	Zusammenfassung	96
6	Literaturverzeichnis	99

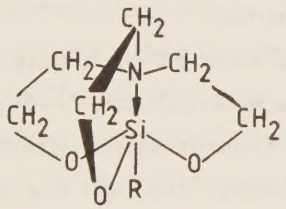
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543915_0090

1 Einleitung und Problemstellung

Bis vor etwa 2o Jahren herrschte die Meinung vor, daß siliciumorganische Verbindungen biologisch völlig inaktiv seien. Diese Annahme basierte hauptsächlich auf der Tatsache daß Silicon-Kunststoffe - die heute in vielen Bereichen der Medizin, Pharmazie und Kosmetik Anwendung gefunden haben - physiologisch völlig unwirksam sind [1].

Seit der Entdeckung der Silatrane (1) - Kieselsäure-ester des Triethanolamins - weiß man aber, daß es ein Trugschluß war, von der biologischen Unwirksamkeit der Silicone auf eine pharmakologische Unwirksamkeit sämtlicher Organosilicium-Verbindungen zu schließen [2-5].



1

Heutzutage versucht man, auf verschiedenen Wegen gezielt physiologisch wirksame Organosilicium-Verbindungen zu synthetisieren.

Hierbei lassen sich drei verschiedene Arbeitsrichtungen

unterscheiden:

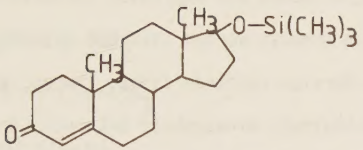
Synthese und biologische Untersuchung von Organosilicium-Verbindungen,

1. bei denen ein H-Atom (an O, N oder C) einer bioaktiven organischen Verbindung durch eine Organosilylgruppe (z.B. der Trimethylsilylgruppe) ersetzt wird (Typ I),
2. von denen keine Kohlenstoff-Analoga bekannt sind, oder aber deren Kohlenstoffanaloga bisher noch nicht auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht worden sind (TypII),
3. die durch Ersatz eines Kohlenstoff-Atoms durch Silicium aus bekannten bioaktiven organischen Verbindungen hergestellt worden sind (Typ III, "Silapharmaka").

Jede dieser drei Forschungsrichtungen ist sowohl durch ihre Fragestellung als auch durch spezielle Synthesemethoden gekennzeichnet.

Im allgemeinen werden bei der Synthese von Verbindungen des Typs I aktive Wasserstoffatome in -OH oder -NH -haltigen Verbindungen durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt (O- bzw. N-Silylierung). Dies führt zu einer deutlichen Veränderung der physikochemischen Eigenschaften. Die silylierten Verbindungen sind lipophiler und leichter hydrolysierbar und deshalb von großer Bedeutung als "Propharmaka" : Diese Verbindungen setzen erst nach Durchdringung der lipophilen Membran im Körper infolge von Hydrolyse das eigentliche Pharmakon frei. Als Beispiel hierfür sei das O-Trimethylsilyl-testosteron (2) ange-

geben [1].



2

Die Verbindungen des Typs II, siliciumorganische Verbindungen ohne Gegenstück in der Kohlenstoffchemie, sind seit der Entdeckung der Silatrane durch L.Frye [6] und A.B. Finestone [7,8], Anfang der sechziger Jahre, immer mehr in den Blickpunkt der Bio-Organosiliciumchemie gerückt.

Die hervorstechenste Eigenschaft der Silatrane (1) dürfte darin bestehen, daß ihre Wirkung in Abhängigkeit vom Substituenten stark differiert. So sind die 1-Aryl-silatrane (R = Phenyl-, Tolyl-) einigemale giftiger als Strychnin, während 1-Alkyl-silatrane praktisch ungiftig sind. Mit R = Chlormethyl- wird das Haarwuchsmittel "Mival", mit R = Ethoxy- der Wuchshemmer für Krebsgeschwulste "Migugen" erhalten [5].

Bemerkenswert ist weiterhin die große Speziesabhängigkeit der toxischen Wirkung von 1-Aryl-silatranen: Während ihre Wirkung bei Kaltblütern sehr gering ist, sind diese Verbindungen bei Warmblütern sehr aktiv [2a].

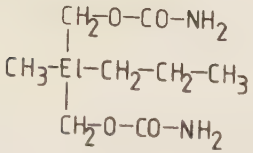
Das dritte große Forschungsgebiet bilden die Silapharmaka, d.h. Verbindungen mit bekannter pharmakologischer Wirkung in denen ein zentrales Kohlenstoffatom durch Silicium ersetzt worden ist. Die entscheidende Frage, die diesem Bereich zugrunde liegt, lautet: Wie verändert sich die biologische Wirksamkeit bekannter Verbindungen, wenn ein Kohlenstoffatom im Molekül durch Silicium ersetzt wird ?

Aufgrund der Unterschiede von Silicium und Kohlenstoff bezüglich des kovalenten Radius (r_{Si} = 1.17 Å , r_C = o.77 Å) und der Elektronegativität (Si : 1.74 , C : 2.5o) [9] sollte man erwarten, daß sich die Bioaktivität einer Substanz durch Silasubstitution ändert, wenn unterschiedliche Bindungslängen oder verschiedene Polarisierug der Bindungen einen Einfluß auf die Resorption, die Verteilung, den Wirkungsmechanismus oder die Ausscheidung ausüben.

Vergleichende pharmakologische und toxikologische Untersuchungen ergaben aber, daß nur in wenigen Fällen ein Unterschied in den pharmakologischen Eigenschaften festzustellen ist [1o].

Als Beispiel seien hier der Tranquilizer Meprobamat (3) sowie sein Gegenstück das Sila-Meprobamat (4) erwähnt [2,1o]. Nach intraperitonaler Applikation bei Mäusen zeigten beide Verbindungen annähernd gleiche Wirkung im Drehstabtest; die Kohlenstoff-verbindung weist jedoch eine viermal längere Wirkungsdauer als das Silapharmakon auf. In beiden Fällen werden als Hauptmetaboliten die entsprechenden Hydroxy-

propyl-Derivate erhalten.



3 El = C

4 El = Si

Abgesehen von den typischen Spaltungsreaktionen von Si-Element Bindungen scheinen die Silapharmaka ähnlich metabolisiert zu werden wie rein organische Verbindungen [1,10].

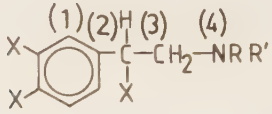
Nach dem derzeitigen Stand der Forschung erweisen sich anfängliche Befürchtungen, der Metabolismus siliciumorganischer Verbindungen führe zu Kieselsäure oder gar SiO_2 , als unbegründet. Auch fehlen bisher jegliche Hinweise auf eine möglicherweise schädliche Anreicherung des Siliciums im menschlichen Organismus [1,2].

Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, bietet das Gebiet der bioaktiven siliciumorganischen Verbindungen eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Synthese interessanter Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit sollten hauptsächlich Verbindungen aus der Klasse der Sila-sympatomimetica synthetisiert werden.

Sympatomimetica besitzen ein breites Anwendungsspektrum [11];

z.B. als Lokalanästhtika, als Kreislaufmittel oder im Bereich der Asthmabehandlung.

Alle Vertreter dieser Verbindungsklasse besitzen ein gemeinsames Grundgerüst - das ß-Phenyl-ethylamin- Gerüst (5).



5

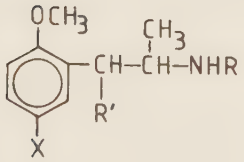
X = H, OH, OCH_3
R, R' = H, Alkyl

Zu den einzelnen Strukturmerkmalen sei an dieser Stelle angemerkt:

1. Der Benzolkern kann durch einen heterozyklischen Rest ersetzt werden.
2. Die Wirkung wird durch eine Verzweigung der Seitenkette, Dehydrierung der sek. Alkoholgruppe oder eine Methylierung des aromatischen Kerns abgeschwächt.
3. Vergrößerung der Reste am Stickstoff erhöht die Affinität zu ß-Rezeptoren und erniedrigt die Affinität zu α-Rezeptoren.
4. Der Verlust von phenolischen OH-Gruppen führt zu einer

Verbesserung der Haltbarkeit bei gleichzeitiger Herabsetzung der peripheren Wirkung zu Gunsten einer Erhöhung der zentralen Wirkung.

5. Der Ersatz phenolischer OH-Gruppen durch Methoxy-Gruppen führt ebenfalls nicht zur Unwirksamkeit der Verbindung, wie man am Beispiel des Vasoxyl (Methoxamin)[12] (6) und Orthoxin (Methoxyphenamin) [13] (7) sehen kann.



6 X = OCH_3 , R = H , R' = OH

7 X , R' = H , R = CH_3

Das erste Problem im Rahmen dieser Arbeit bestand in der Beantwortung der Frage, an welcher Stelle im ß-Phenylethylamin Gerüst eine Silasubstitution die größten Erfolgsaussichten verspräche.

Prinzipiell bieten sich vier Möglichkeiten für eine Silasubstitution an (siehe Formel (5)):

1. Eine Substitution in Position (1) erscheint wenig aussichtsreich, da Silicium im aromatischen Ring nur

unter speziellen Bedingungen beständig ist [14,15].

2. Eine Substitution in Position (3) führt ebenfalls nicht zu stabilen Verbindungen, da hierbei eine leicht hydrolysierbare Si-N Bindung entsteht.
3. Ebenso wie in Position (3) ist eine Substitution in Position (4) wenig erfolgversprechend, da hierbei wiederum eine Si-N Bindung entsteht.
4. Die einzige Position in der eine Substitution durch Silicium zu stabilen Verbindungen führen kann, ist deshalb die Position (2), da bei ihr eine relativ beständige Si-C Bindung erhalten wird.

Eine völlige Analogie zur Kohlenstoffverbindung erschien aber auch in Position (2) nicht sinnvoll, da die hierbei entstehende Si-H Bindung labil ist und ebenfalls zum vorzeitigen Zerfall des Moleküls führt [16,17]. Weiterhin liefert die für eine vollständige Analogie notwendige Synthese von Silanolen unbeständige Verbindungen, die rasch zu Di- und Polysiloxanen kondensieren können [18].

Um aber eine weitgehende Analogie zu erreichen, sollte die Hydroxylgruppe durch eine Alkoxygruppe ersetzt werden.

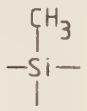
Die so erhaltenen Silylether sind stabiler als die Silanole, bilden aber andererseits eine Sollbruchstelle im Molekül, so daß das Sialpharmakon bei einem bestimmten pH-Wert rascher abgebaut werden kann als die Kohlenstoffverbindung.

Aus diesem Grunde sollte nicht die Hydroxysilylen-Gruppe (8) sondern die Alkoxysilylen-Gruppe (9) eingeführt werden.

Mögliche sterische Effekte der Methyl- bzw. Alkoxy-Gruppe dürften keine schwerwiegenden Änderungen bewirken, da in erster Linie die Moleküllänge von Bedeutung für die Wirksamkeit der Verbindungen ist.

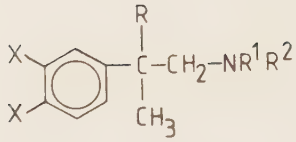
In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb adrenalinähnliche ß-Aminosilylether hergestellt werden, die sich neben verschiedenen Resten am Stickstoff auch durch die Anzahl, Stellung und Art der Substituenten am Aromaten unterscheiden sollten.

8



9

Weiterhin sollte versucht werden einige bisher noch unbekannte analoge Kohlenstoffverbindungen (10) herzustellen, um eventuell vergleichen zu können, inwieweit ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch eine Alkoxygruppe sowie der Ersatz von Kohlenstoff durch Silicium zu Änderungen der biologischen und physikochemischen Eigenschaften der Ausgangsverbindung (11) führt.



R^1, R^2 = H, Alkyl

10 R = OCH_3 , X = H, CH_3, OCH_3

11 R = OH , X = H, CH_3, OCH_3

2 Theoretischer Teil

2.1 Synthese der Silapharmaka

2.1.1 Allgemeiner Syntheseweg

Eine zur Synthese siliciumorganischer Verbindungen sehr häufig verwendete Methode stellt die Umsetzung von Grignardreagenzien mit Chlorsilanen dar [2,16,17,19]. Hierbei mußte im Falle dieser Arbeit die erhaltene Verbindung die folgenden Eigenschaften aufweisen: Sie sollte in ß-Stellung zum Silicium die Möglichkeit bieten, die gewünschte Aminofunktion einzuführen, und außerdem am Silicium eine reaktive Stelle besitzen, an der die Alkoxygruppe eingebaut werden kann.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurde deshalb das trifunktionelle Chlormethyl-dichlor-methylsilan (12) eingesetzt, das alle oben aufgeführten Eigenschaften besaß.

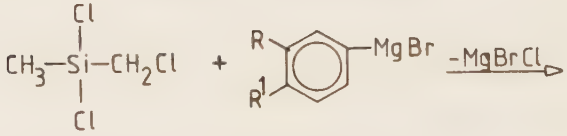
Eine Einführung der Aminofunktion vor der Grignardreaktion erschien nicht sinnvoll, da dies zu unerwünschten Nebenreaktionen bei primären und sekundären Aminogruppen führen kann, so daß sich der folgende Syntheseplan ergab:

1. Umsetzung des Chlorsilans (12) mit dem Grignardreagenz
2. Alkoholyse des erhaltenen Chlorsilans
3. Aminierung des unter 2. erhaltenen Produktes

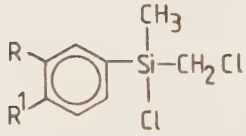
2.1.2 Synthese der Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silane (13a) - (13d)

Die oben bereits erwähnte Umsetzung der in Tetrahydrofuran (THF) hergestellten Grignardverbindungen mit dem trifunktionellen Chlorsilan (12) erfolgte durch Eintropfen der Grignardlösung in die 1,5-fache äquimolare Menge von (12), da unter diesen Bedingungen ein ausschließlicher Angriff an einer der reaktiveren Si-Cl Bindungen gewährleistet war (Gl. 1).

Gl.1



12 13a - 13d



14a - 14d

Tab. 1

	R	R^1		Ausb. (%)
13a	H	H	14a	70.0
13b	H	OCH_3	14b	52.6
13c	OCH_3	H	14c	71.6
13d	H	CH_3	14d	57.3

Durch eine zweimalige Fraktionierung über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne konnten die Verbindungen (14a) - (14d) in guten Ausbeuten rein erhalten werden (Tab. 1).

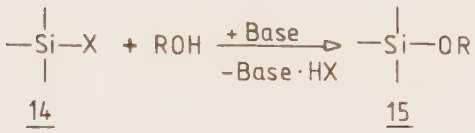
Bei der Destillation mußte darauf geachtet werden, daß nicht umgesetztes (12) sowie andere Verunreinigungen vollständig abgetrennt wurden, da auch Spuren von Verunreinigungen im späteren Verlauf der Synthese zu erheblichen Problemen bei der Reinigung der erhaltenen Produkte führte. Ebenso mußte das Chlorsilan (12) mehrfach über eine 50 cm-Füllkörperkolonne destilliert werden um Dichlor-dimethylsilan sowie mehrfach chlorierte Produkte vollständig abzutrennen.

Die erhaltenen - äußerst hydrolyseempfindlichen - Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silane (14a) - (14d) stellten wasserklare, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten dar, die sich in Gegenwart von Feuchtigkeit innerhalb kürzester Zeit zersetzten.

2.1.3 Umsetzung der Chlorsilane (14a) - (14d) mit Alkohol

Die gebräuchlichste Methode zur Synthese von Silylethern ist die Umsetzung von Halogensilanen mit Alkoholen [19,20], die sich in Analogie zur Hydrolyse der Halogensilane als Alkoholyse formulieren läßt (Gl. 2).

Gl. 2



14 15

Die im Verlauf der Reaktion entstehende Halogenwasserstoffsäure muß hierbei durch Zugabe einer Hilfsbase entfernt werden, da sich sonst ein Gleichgewicht zwischen Silylether und Chlorsilan einstellt [18] und dadurch das gewünschte Alkoxysilan nur in geringen Ausbeuten gewonnen werden kann (Gl. 3).

Gl. 3

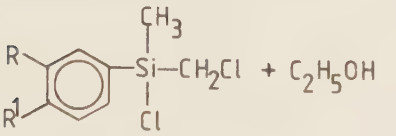
15 14

Als Alkohol wurde Ethanol verwendet, da bei Verwendung

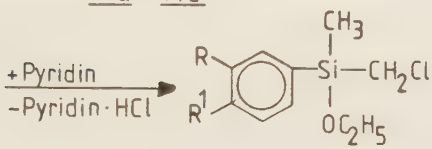
von Methanol das gewünschte Methoxy-silan nicht erhalten werden konnte.

Zur Synthese von (15a) - (15d) wurden deshalb die frisch destillierten Chlorsilane (13a) - (13d) unter Aussenkühlung und Feuchtigkeitsausschluß langsam in eine Lösung aus äquimolaren Mengen von Ethanol, Pyridin und Pyridinhydrochlorid in Petrolether getropft (Gl. 4). Hierbei mußte die Reaktionsmischung kräftig gerührt werden, um auch gegen Reaktionsende eine gute Durchmischung des Gemisches zu gewährleisten.

Gl. 4



14a - 14d



15a - 15d

Tab. 2

	R	R^1	Ausb. (%)
15a	H	H	61.0
15b	H	OCH_3	58.1
15c	OCH_3	H	56.9
15d	H	CH_3	79.3

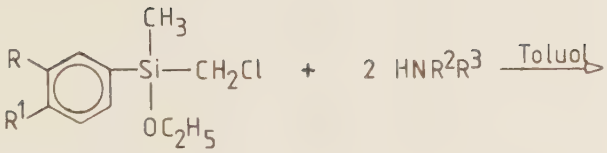
Versuche, die nur mit Pyridin als Hilfsbase - also ohne Pyridinhydrochlorid-Puffer - durchgeführt wurden, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse, da hierbei wahrscheinlich der pH-Wert der Reaktionsmischung zu stark schwankte.

Ebenfalls ergaben Umsetzungen, bei denen eine Mischung von Pyridin/Pyridinhydrochlorid in Ethanol zu einer äquimolaren Menge der Chlorsilane (14a) - (14d) getropft wurde, keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Mit dieser Methode konnten die empfindlicheren Methoxyphenyl- substituierten Verbindungen (15b) und (15c) nicht erhalten werden, während die beiden anderen Verbindungen (15a) und (15d) - wenn auch in geringen Ausbeuten - auf diesem Wege zugänglich waren.

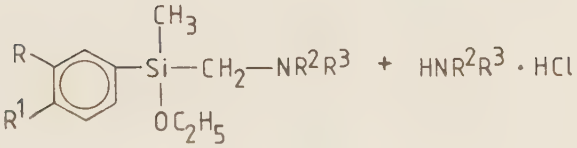
2.1.4 Reaktion der Chlormethylsilane (15a) - (15d) mit Aminen

Aus der Vielzahl der Synthesemöglichkeiten für Alkylamine [21] wurde die Umsetzung der freien Amine mit Alkylhalogeniden ausgewählt. Diese Substitutionsreaktion war zur Lösung des Syntheseproblems der vorliegenden Arbeit gut geeignet, da bei den verwendeten "Alkylhalogeniden" (15a) - (15d) aufgrund der $Si\text{-}CH_2Cl$ Bindung die bei der nucleophilen Substitution üblichen Nebenreaktionen - Eliminierungen unter Bildung von Olefinen - nicht auftreten konnten (Gl. 5).

Gl.5



15a - 15d



16a - 26d

R, R^1, R^2, R^3 = s. Tab. 3

Die Aminierung der Chlormethylsilane (15a) - (15d) erfolgte durch Umsetzung mit einem fünfachen Überschuß des in Toluol gelösten Amins im Autoklaven. Die besten Ergebnisse lieferten hierbei die Umsetzung bei 130° - 140° C und einer Reaktionsdauer von 56 Stunden.

Ein Überschuß an Amin war aus den folgenden Gründen erforderlich:

1. Es mußte eine vollständige Bindung des bei dieser Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs erreicht werden, damit keine Spaltung der Si-O Bindung gemäß (Gl. 3) mehr möglich war.

Tab.3

R	R^1											
H	H	16a	17a	18a	19a	20a	21a	22a	23a	24a	25a	26a
H	OCH_3	16b	17b	18b	19b	/	21b	22b	23b	24b	25b	26b
OCH_3	H	16c	17c	18c	19c	20c	21c	22c	23c	24c	/	26c
H	CH_3	16d	17d	18d	19d	20d	21d	22d	23d	24d	25d	26d
	R^2	H	H	H	H	H	H	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5
	R^3	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	$CH(CH_3)_2$	C_4H_9	$C(CH_3)_3$	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_3H_7	C_3H_7

2. Bei der Verwendung primärer Amine war ein großer Überschuß an Amin notwendig, da sonst eine weitergehende Substitution des entstandenen sekundären Amins nicht vermieden werden konnte.

Die erhaltenen ß-Aminosilylether (16a) - (26d) stellten bei höheren Temperaturen und Lichteinwirkung instabile, farblose bis gelbliche Flüssigkeiten mit typischem Amingeruch dar. Sie waren in Wasser wenig, in den gängigen organischen Lösungsmitteln hingegen gut löslich. Im Kühlschrank und unter Lichtausschluß konnten sie ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden. Die Identifizierung der analysenrein erhaltenen Verbindungen (16a) - (26d) erfolgte durch IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse. Da die erhaltenen ß-Aminosilylether (16a) - (26d) sehr schwer flüchtig waren und sich bei hohen Temperaturen leicht zersetzten, konnten mit den zur Verfügung stehenden Einlaßsystemen trotz mehrerer Versuche keine auswertbaren Massenspektren erhalten werden.

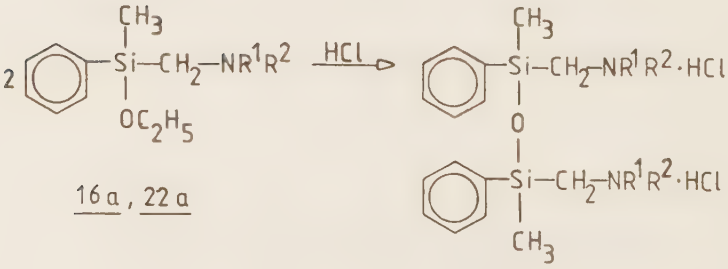
2.1.5 Versuche zur Derivatisierung der erhaltenen ß-Aminosilylether (16a) - (26d)

Als Ergänzung zu den spektroskopischen Untersuchungen der analysenreinen Verbindungen (16a) - (26d) wurde versucht diese Verbindungen zur weiteren Charakterisierung in

kristalline Derivate zu überführen. Hierfür kamen in erster Linie eine Umsetzung mit Säuren zu den Ammoniumverbindungen oder im Falle der tertiären Amine eine Quarternisierung in Frage.

Die Umsetzung mit Säuren zu den entsprechenden Ammoniumsalzen ist bei Raumtemperatur wenig erfolgversprechend, da hierbei ohne Zusatz eines Katalysators eine Spaltung der Si-OEt Bindung gemäß (Gl. 3) erfolgt [18]. Deshalb wurde die Umsetzung der ß-Aminosilylether (16a,22a) in Petrolether mit trockenem Chlorwasserstoffgas bei 0° C durchgeführt. Bei den hierbei erhaltenen Salzen handelt es sich nach ^{1}H-NMR- und 7o eV-MS- Untersuchungen wahrscheinlich um die Hydrochloride der entsprechenden Disiloxane (27,28) (Gl. 6).

Gl. 6



16a, 22a

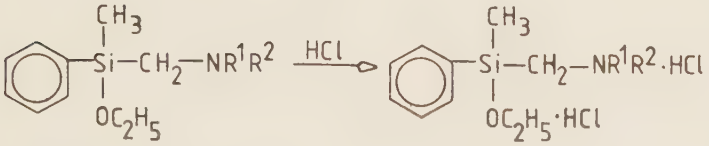
27, 28

16a, 27 $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$

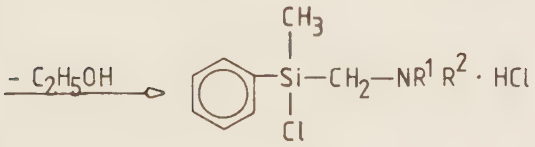
22a, 28 $R^1, R^2 = CH_3$

Wahrscheinlich erfolgte bei dieser Temperatur bereits ein mehrstufiger Prozeß [18] bei dem im ersten Schritt der zunächst gebildete Komplex des Hydrochlorids (29,3o) in Alkohol und Chlorsilan zerfällt (Gl. 7).

Gl. 7



16a, 22a 29, 30



31, 32

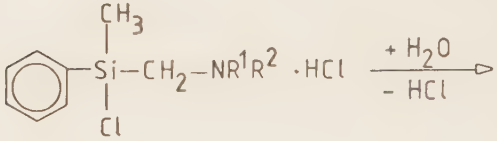
16a, 29, 31 $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$

22a, 30, 32 $R^1; R^2 = CH_3$

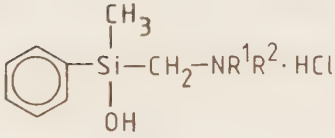
Der gebildete Alkohol reagiert in einem weiteren Schritt mit Chlorwasserstoff zu Wasser und Alkylhalogenid. Das hierdurch entstandene Wasser führt zu einer Hydrolyse des Chlorsilans (31,32) zum Silanol (33,34), und infolge einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion entsteht

anschließend sofort das Disiloxan (27,28) (Gl. 8 und Gl. 9).

Gl. 8



31, 32

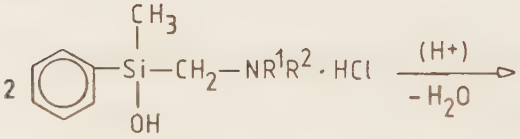


33, 34

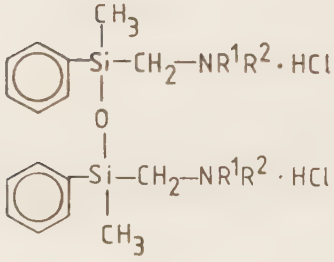
33 $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$

34 $R^1, R^2 = CH_3$

Gl. 9



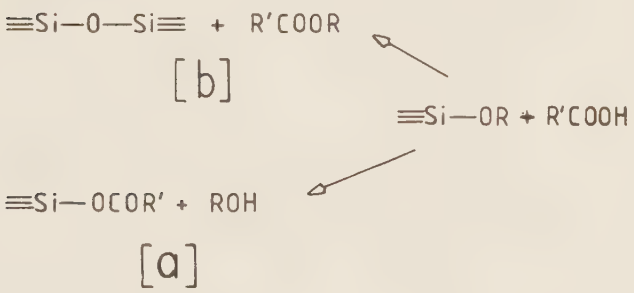
33, 34



27, 28

Da Alkoxysilane mit Carbonsäuren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dieselben Reaktionsprodukte liefern [18] (Gl. 1o bzw. Gl. 11), war eine Bildung von Ammoniumsalzen auf diesem Wege nicht möglich.

Gl.10



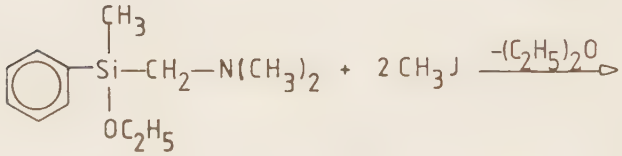
Gl.11

Zur Quarternisierung des ß-Aminosilylethers (22a) wurde dieser in Nitromethan gelöst und tropfenweise mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die Lösung mehrere Stunden bei 5o° C erwärmt und über Nacht stehengelassen.

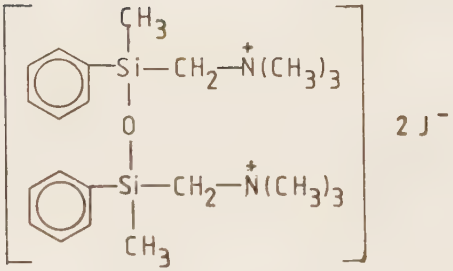
Diese Bedingungen wurden gewählt, da Alkylhalogenide normalerweise erst bei höheren Temperaturen oder Zusatz eines Katalysators in nennenswertem Maße mit Alkoxysilanen reagieren [18,22].

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde ein gelber kristalliner Feststoff erhalten, der bei 255° C unter Zersetzung schmolz. ^{1}H-NMR- und 7o eV-MS- Untersuchungen ließen vermuten, daß es sich hierbei um das quartäre Ammoniumsalz des Disiloxans (35) und nicht um das gewünschte Produkt handelte (Gl. 12).

Gl. 12



22 a



35

2.2 Synthese analoger Kohlenstoffverbindungen

2.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Um vergleichen zu können, welchen Einfluß einerseits ein Ersatz der Hydroxylgruppe in Adrenalinverbindungen durch eine Alkoxygruppe und andererseits ein Austausch von Kohlenstoff durch Silicium in solchen Verbindungen ausübt , sollten einige analoge Kohlenstoffverbindungen hergestellt werden.

Im Prinzip standen hierfür zwei Reaktionswege zur Verfügung:

1. In Analogie zur Synthese der ß-Aminosilylether (16a) - (26d) die Synthese eines ß-Halogenethers mit anschließender Aminierung,
2. die Synthese der bereits bekannten ß-Aminoalkohole [23-27] und eine Veretherung dieser ß-Aminoalkohole.

2.2.2 ß-Halogenether - Synthese und Umsetzung mit Aminen

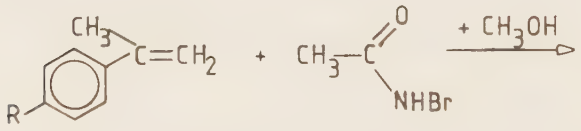
2.2.2.1 Synthese von ß-Halogenethern

ß-Halogenether sind durch Alkoxybromierung von Olefinen in guten Ausbeuten zugänglich. Hierbei können unter anderem eine Mischung aus Brom und Alkohol [28] oder N-Bromacetamid (NBA) und Alkohol [29] als Reagenz verwendet werden. Als Alkohol wird im allgemeinen Methanol eingesetzt, weil dabei - insbesondere bei Verwendung von Brom als Reagenz -

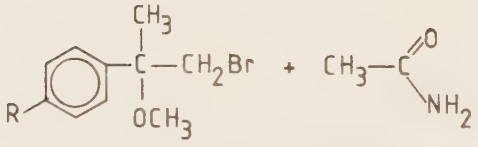
die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen (z.B. sekundärer Halogeneinwirkungen) [30-33] am geringsten ist und das gewünschte Produkt in besseren Ausbeuten erhalten werden kann.

Die Synthese der ß-Halogenether erfolgte unter milden Bedingungen und in guten Ausbeuten durch Umsetzung einer äquimolaren Menge Olefin (1-Methyl-4-isopropenylbenzol 36a, Isopropenylbenzol 36b) mit einer Lösung von NBA in Methanol bei 0° C (Gl. 13).

Gl.13



36a, 36b



37a, 37b

36a, 37a R = CH_3

36b, 37b R = H

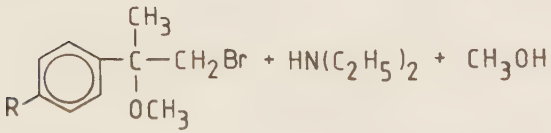
Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen und anschließend mit dem gleichen Volumen einer gesättigten

Kochsalzlösung versetzt. Das ausgeschiedene Öl wurde in Ether aufgenommen, mit o.5 N Kalilauge und Wasser gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Fraktionierte Destillation ergab die gewünschten Verbindungen (37a,37b) als wasserklare Flüssigkeiten.

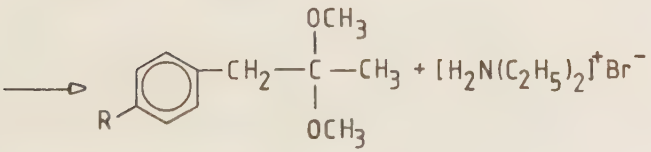
2.2.2.2 Umsetzung von ß-Halogenethern mit Aminen

Das Hauptproblem bei der Umsetzung von ß-Halogenethern mit Aminen stellt die bei Substitutionsreaktionen als Nebenreaktion auftretende Eliminierung zu Enolethern dar. Durch Wahl der Reaktionsbedingungen sollte sich der Reaktionsverlauf teilweise beeinflussen lassen.

Gl.14



37a

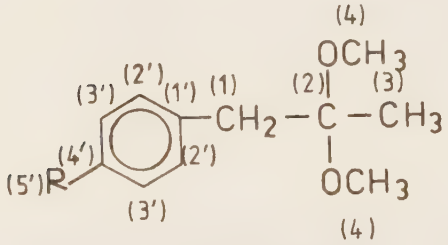


38a

37a, 38a R = CH_3

Deshalb wurden die ersten Versuche zur Umsetzung der ß-Halogenether (37a) mit Diethylamin in aprotischen Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Toluol) bei 14o° C im Autoklaven durchgeführt. Da weder in Toluol noch in Aceton bzw. Acetonitril eine erkennbare Umsetzung stattfand, erfolgte der nächste Versuch in siedendem Toluol unter Zusatz von 1o% Methanol (Gl. 14).

Aus diesem Reaktionsansatz konnte in 9o%-iger Ausbeute ein Produkt isoliert werden, bei dem es sich auf Grund von 7o eV-MS- und ^{1}H-NMR- spektroskopischen Untersuchungen um ein Acetal, möglicherweise das Dimethylacetal des p-Tolylacetons (38a) handeln konnte.



38a, 38b

38a R = CH_3 38b R = H

Eine endgültige Charakterisierung des Reaktionsproduktes erfolgte durch ^{13}C-NMR- Untersuchugen, sowie durch Vergleich der ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR- Spektren von (38a) mit den Spektren von 2.2-Dimethoxy-1-phenyl-propan (38b).

Ein Vergleich der ^{1}H-NMR- Spektren von (38a) und (38b)

zeigte eine sehr starke Übereinstimmung der Werte für die chemische Verschiebung, insbesondere im Bereich der Methylengruppe (Tab. 4).

(38a) δ(ppm)	(38b) δ(ppm) [34]
1.08 (s, 3H, CH_3)	1.00 (s, 3H, CH_3)
2.30 (s, 3H, $\underline{CH_3}$-Phenyl)	-
2.80 (s, 2H, CH_2)	2.80 (s, 2H, CH_2)
3.20 (s, 6H, OCH_3)	3.15 (s, 6H, OCH_3)

Tab. 4 ^{1}H-NMR-Spektrum von (38a)

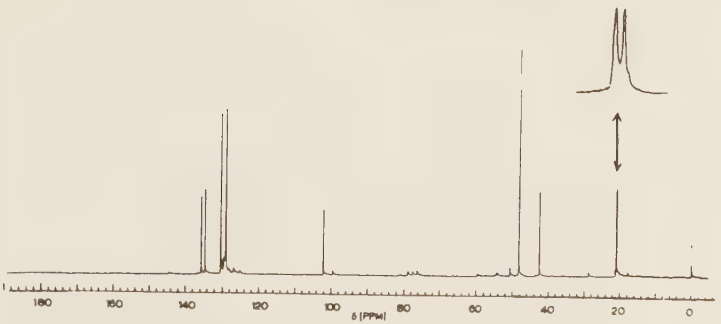


Abb. 1: ^{13}C-NMR-Spektrum von 2.2-Dimethoxy-1-(4-methyl-phenyl)-propan (38a)

^{13}C-NMR- Untersuchungen bestätigten die Struktur von (38a), wobei insbesondere die Lage des C-2 Atoms bei relativ tiefem Feld sowie das Aufspaltungsmuster im Off-Resonance-Spektrum charakteristisch für ein Acetal der obigen

Struktur sind (Abb. 1 und Abb. 2).

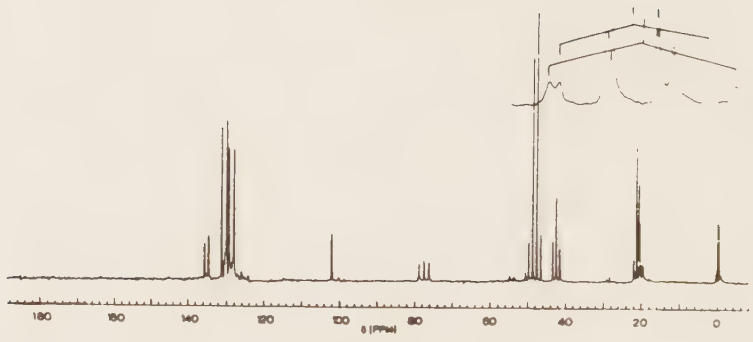


Abb. 2: ^{13}C-NMR-Spektrum (Off-Resonance) von 2.2-Dimethoxy-1-(4-methyl-phenyl)-propan (38a)

Durch Vergleich der ^{13}C-NMR- Spektren von (38a) und (38b) konnte eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale im ^{13}C-NMR- Spektrum von (38a) annähernd erfolgen (Tab. 5). Die beiden im ^{13}C-NMR- Spektrum bei annähernd gleicher Frequenz (δ = 20.9 ppm und δ = 21.1 ppm) auftretenden Signale der CH_3-Gruppen (C-3 und C-5') konnten durch Vergleich der ^{13}C-NMR- Spektren von (38a) und (38b) nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung dieser beiden Signale gelang erst durch weitere ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe der selektiven Einstrahlung.

Hierzu wurden zuerst aus dem ^{1}H-NMR- Spektrum von (38a)

die Larmorfrequenzen der beiden CH_3-Gruppen ermittelt. Anschließend wurde zur Entkopplung der Protonen am C-3 Atom bzw. C-5 Atom während der Aufnahme des ^{13}C-NMR-Spektrums im Bereich der dem jeweiligen Proton entsprechenden Frequenz eingestrahlt.

(38a) δ(ppm)	(38b) δ(ppm)
2o.9 (q, 1C, C-5')	-
21.1 (q, 1C, C-3)	21.1 (q, 1C, C-3)
42.4 (t, 1C, C-1)	42.8 (t, 1C, C-1)
48.o (q, 2C, C-4)	48.2 (q, 2C, C-4)
1o1.7 (s, 1C, C-2)	1o1.7 (s, 1C, C-2)
-	126.1 (d, 1C, C-4')
128.6 129.9 (2 d, 2x2C, C-2' + C-3')	127.8 13o.o (2 d, 2x2C, C-2' + C-3')
134.3 135.3 (2 s, 2x2C, C-1' + C-4')	137.3 (s, 1C, C-1')

Tab. 5 ^{13}C-NMR-Spektrum von (38a) und (38b)

Zunächst wurde ein ^{13}C-NMR- Spektrum von (38a) unter Einstrahlung einer Frequenz von 1.15 ppm aufgenommen (Abb. 3). Hierbei zeigte sich, daß die Restkopplung am bei tieferen Feld absorbierenden C-Atom geringer war. Es mußte sich also bei diesem C-Atom (δ = 21.1 ppm) um das C-3 Atom handeln, da im Frequenzbereich dieser Gruppe eingestrahlt worden war.

Ein weiteres ^{13}C-NMR- Spektrum wurde unter Einstrahlung

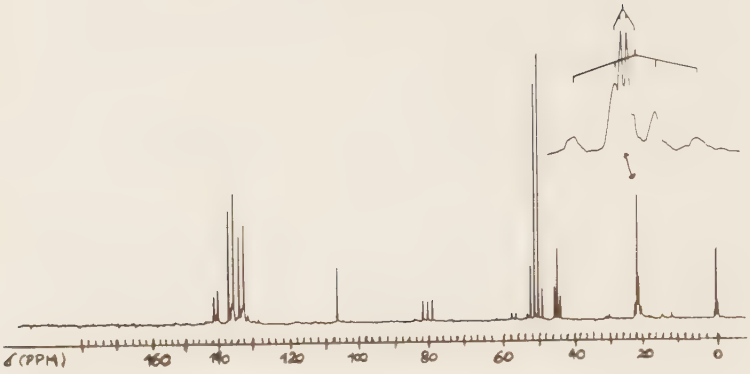


Abb. 3 : ^{13}C-NMR-Spektrum von (38a) unter selektiver Einstrahlung (1.15 ppm)

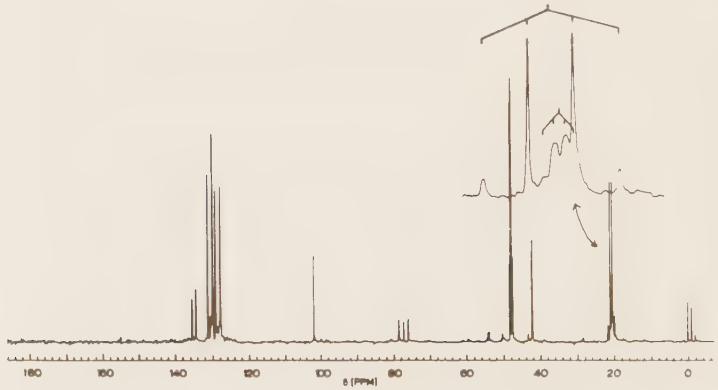


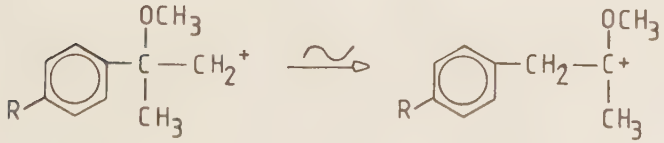
Abb. 4 : ^{13}C-NMR-Spektrum von (38a) unter selektiver Einstrahlung (2.9 ppm)

einer Frequenz von 2.9 ppm - also im Bereich der CH_3-Protonen am Aromaten - aufgenommen (Abb. 4). Dieses Spektrum bestätigte die anhand des ersten Spektrums getroffene Zuordnung. Bei einer Einstrahlfrequenz von 2.9 ppm war nämlich die Restkopplung am bei höherem Feld liegenden C-Atom (δ = 2o.9 ppm) geringer. Das bedeutete, daß das C-5' Atom im ^{13}C-NMR- Spektrum bei δ = 2o.9 ppm absorbieren mußte.

Auf Grund dieser spektroskopischen Untersuchungen mußte es sich bei dem erhaltenen Produkt um das 2.2-Dimethoxy-1-(4-methyl-phenyl)-propan (38a) und nicht um das gewünschte Produkt handeln.

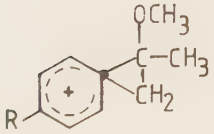
Möglicherweise fand unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (polar protisches Lösungsmittel, hohe Temperatur) unter Umlagerung eine Eliminierung von Bromwasserstoff statt. An den hierdurch entstandenen Enolether wurde sofort Methanol addiert [35] wodurch (38a) erhalten wurde.

Andererseits könnte das Produkt (38a) auch durch eine Substitution von Brom durch die Methoxy-Gruppe bei gleichzeitiger Umlagerung des während dieser S_N-Reaktion entstehenden Carbeniumions (39) zu (39') gebildet worden sein.



39 39'

Sehr wahrscheinlich aber ist ein Verlauf der Reaktion über ein von Cram [35a] postuliertes Phenoniumion (39'').



39''

Aus diesem kann sich dann durch Reaktion mit dem Nucleophil (Methanol) rasch das Produkt (38a) bilden.

2.2.3 Versuche zur Veretherung von ß-Aminoalkoholen

Da die gewünschten Produkte durch eine direkte Aminierung von ß-Halogenethern nicht zugänglich waren, wurde versucht, die bereits bekannten ß-Aminoalkohole [23-27] (4oa - 41) in die entsprechenden ß-Aminoether zu überführen.

Zur Veretherung der Alkohole (4oa - 41) wurden die folgenden Methoden angewandt:

1. Umsetzung von Alkoholen mit Dialkylsulfaten,
2. Umsetzung von Alkoholen mit Diazoalkanen,
3. Umsetzung von Alkoholaten mit Alkylhalogeniden.

2.2.3.1 Umsetzung von Alkoholen mit Dialkylsulfaten

Eine häufig verwendete Methode zur Veretherung von Alkoholen ist die Umsetzung mit Dialkylsulfaten im alkalischen Medium [36]. Ob eine alkoholische Hydroxylgruppe mit Dialkylsulfaten verethert werden kann, ist davon abhängig, wie stark acide die Hydroxylgruppe ist. Substituenten mit einem negativen induktiven Effekt bewirken in Abhängigkeit von der Entfernung der Hydroxylgruppe eine mehr oder minder starke Erhöhung der Acidität [36,37]. So lassen sich z.B. Phenole, Allylalkohole oder Trifluorethanol leicht mit Dimethylsulfat verethern [37]. Aber auch einige Aminoalkohole - wie z.B. das Ephedrin - lassen sich mit Dimethylsulfat glatt verethern [37].

Aus diesem Grunde wurde versucht, eine Veretherung des Alkohols (4oa) durch Umsetzung mit Diethylsulfat im alkalischen Medium, wie sie für Veretherung mit Dimethylsulfat von v. Braun [37] beschrieben worden ist, zu erreichen.

Nach Beendigung des Versuches konnte aber weder in der wässrigen noch in der etherischen Phase der gewünschte ß-Aminoether nachgewiesen werden.

Möglicherweise ist dieses Versuchsergebnis darauf zurückzuführen, daß die α-ständige Methylgruppe die acidifizierende Wirkung der ß-ständigen Aminogruppe so stark herabsetzte, daß eine Reaktion nicht mehr stattfinden konnte. Andererseits könnten auch sterische Effekte eine Rolle gespielt haben.

2.2.3.2 Reaktionen von Alkoholen mit Diazoalkanen

Eine besonders schonende und vor allem zur Veretherung besonders empfindlicher oder wertvoller Verbindungen verwendete Methode zur Veretherung von Alkoholen stellt die Umsetzung mit Diazoalkanen in Gegenwart von Katalysatoren (z.B. $AlCl_3$, BF_3) dar [36,38-4o].

Problematisch bei dieser Veretherungsmethode ist die Abhängigkeit der Alkylierung vom sterischen Aufbau der zu verethernden Verbindung [36,4o]. Sterisch anspruchsvolle verbindungen, wie z.B. Isoborneol oder leicht dissozierende Alkohole, wie z.B. Triphenylcarbinol (das

mit Lewissäuren sehr leicht ein stabiles Carbeniumion bildet) können mit Diazoalkanen nicht verethert werden [4o].

Eine Veretherung des ß-Aminoalkohols (4oa) wurde nach einer allgemeinen Vorschrift von Müller [4o] sowohl mit Diazomethan als auch mit Diazoethan versucht. In beiden Fällen konnte der gewünschte ß-Aminoether nicht erhalten werden.

Diese Tatsache läßt vermuten, daß der eingesetzte ß-Aminoalkol (4oa) sterisch zu stark gehindert war, um mit Diazoalkanen verethert werden zu können, oder aber bei Zusatz von Lewissäuren ein stabiles Carbeniumion bilden konnten.

Da die obigen Betrachtungen auch auf die übrigen ß-Aminoalkohole (4ob - 41) zutrafen, wurden keine weiteren Versuche unternommen auf diesem Wege zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen.

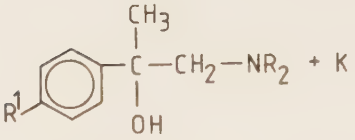
2.2.3.3 Umsetzung von Alkoholaten mit Alkylhalogeniden

Bei der Veretherung von Alkoholen mit Alkylhalogeniden muß zuerst die alkoholische Hydroxylgruppe durch Überführung in das Alkoholat aktiviert werden. Die gewünschten Alkoholate können hierbei durch Umsetzung der Alkohole mit Alkalimetallen in einem inerten Lösungsmittel hergestellt werden. Im Falle tertiärer Alkohole empfielt es sich statt der Natriumalkoholate die reaktiveren

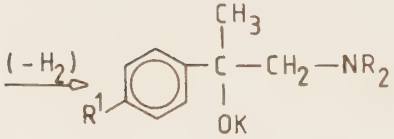
Kaliumalkoholate zu verwenden.

Es wurden deshalb die nach Riedel [24,25] bzw. Tieffeneau [27] synthetisierten Alkohole (40a - 41) in Benzol mit Kalium zu den Kaliumalkoholaten (42a - 43) umgesetzt (Gl. 15).

Gl.15



40a - 41

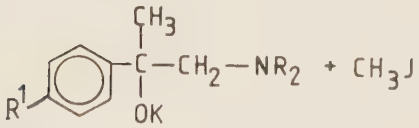


42a - 43

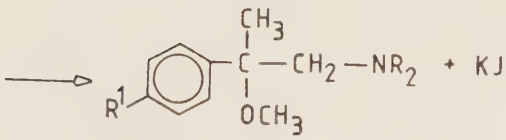
	R^1	R
40a, 42a, 44a	H	C_2H_5
40b, 42b, 44b	CH_3	C_2H_5
40c, 42c, 44c	OCH_3	C_2H_5
41, 43, 45	H	CH_3

Zu dem erhaltenen Kaliumalkoholat (42a - 43) wurde sofort unter Feuchtigkeitsausschluß Methyljodid zugetropft und anschließend 48 h unter Rückfluß erwärmt (Gl. 16).

Gl.16



42 a - 43



44 a - 45

Anhand von ^{1}H-NMR- und 7o eV-MS- Spektren konnten die durch Destiillation rein erhaltenen Produkte (44a - 45) als die N.N-Dialkylamino-2-aryl-2-methoxy-propane identifiziert werden.

Die Verwendung von Ethylbromid als Alkylierungsmittel erschien nicht empfehlenswert, da hierbei wieder eine Eliminierung als Nebenreaktion beobachtet werden konnte. Bei dieser Eliminierungsreaktion wurde aus dem eingesetzten Ethylbromid durch das als Base fungierende Alkoholat Bromwasserstoff eliminiert, und es entstanden Ethylen sowie der eingesetzte Alkohol.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Erläuterungen

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät SMP-2o der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli) im offenen Rönrchen bestimmt.

Die Aufnahme der ^{1}H - NMR-Spektren erfolgte auf folgenden Geräten:

6o MHz - auf den NMR-Spektrometern A-6o A und EM-36o A der Firma Varian, Darmstadt.

8o MHz - auf dem NMR-Spektrometer WP-8o der Firma Bruker.

Die 25.2 MHz - ^{13}C - NMR-Spektren wurden mit dem NMR - Spektrometer XL 1oo der Firma Varian, Darmstadt aufgenommen. Bei allen Aufnahmen diente Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (δ_{TMS} = 0 ppm). Als Lösungsmittel wurde Deuterochloroform ($CDCl_3$) verwendet.

Zur Beschreibung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett , d = Dublett , t = Triplett , q = Quartett , quint = Quintett , m = Multiplett, J = Kopplungskonstante .

Für die Aufnahme der IR - Spektren stand ein IR - Gitterspektrometer F 521 der Firma Perkin - Elmer zur Verfügung.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät CH-5 der Firma Varian-Mat, gegebenenfalls gekoppelt mit einem Gaschromatographen HP-575o der Firma Hewlett-Packard, durchgeführt.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Gaschromatographen HP-571o A der Firma Hewlett-Packard, bestückt

mit einer 1 m Metallsäule (Durchmesser 1/4''), durchgeführt. Als stationäre Phase diente 1o % Silicongummi UCC W 982 auf Chromosorb W-AW DMCS 8o - 1oo mesh.

Für die Autoklavenversuche wurde ein 15o ml Tischautoklav der Firma Roth verwendet.

Die elementaranalytischen Bestimmungen erfolgten im Institut für pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf bzw im analytischen Laboratorium der Firma A. Bernhardt , Engelskirchen.

Alle im experimentellen Teil nicht besonders erwähnten Substanzen sind kommerziell erhältlich.

Die Reinigung bzw Trocknung aller verwendeten Lösungsmittel und Hilfsreagenzien erfolgte nach den Methoden des Organikums [42].

3.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

1. 4-Bromanisol

   wurde durch Bromierung von Anisol in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt [43].

2. Pyridinhydrochlorid

   fiel bei Sättigen einer Lösung von Pyridin in trockenem Petrolether (40 - 60 °C) mit HCl - Gas an.

3. Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12)

   Dieses Chlorsilan ließ sich durch radikalische Photochlorierung in flüssiger Phase aus Dichlor-dimethyl-silan nach einer Anleitung von Krieble und Elliott mit 40 %iger Ausbeute synthetisieren [44].

4. Die ß-Aminoalkohole (40a - 41)

   wurden nach Riedel [24,25] (40a,40c,41) bzw. nach Tieffeneau [27] (40b) hergestellt.

5. Diazomethan

   wurde nach Fieser & Fieser [45] aus N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonsäureamid (Diazald) in Diethylenglykol-monoethylether hergestellt.

6. Diazoethan

   konnte nach Werner aus N-Nitroso-ethylharnstoff in Ether synthetisiert werden [46].

7. 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol (36a)

   wurde nach Eisenlohr und Schulz [47] aus p-Tolyl-magnesiumbromid und Aceton hergestellt.

3.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silane (14a - 14d)

o.5 mol Bromaromat wurden in 25o ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit 12,15 g (o.5 g-Atom) mit Jod aktivierten Magnesium - Spänen zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung noch 1 h unter Rückfluß erwärmt.

Das erhaltene Grignard - Reagenz wurde unter Rühren und Außenkühlung (Eis - Kochsalz - Bad) zu 125 g (o.76 mol) frisch dargestelltem Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12) getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde weitere 2 h unter Rückfluß erwärmt.

Die erhaltene Reaktionsmischung wurde in trockenem Petrolether (4o - 6o °C) aufgenommen und das ausgeschieden Magnesiumsalz unter trockenem Stickstoff abfiltriert. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis sich keine Magnesiumsalze mehr abschieden.

Die äußerst hydrolyseempfindlichen Produkte konnten durch eine zweimalige fraktionierte Destillation im Vakuum über eine 3o cm Vigreux - Kolonne als wasserklare, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten erhalten werden.

Eine elementaranalytische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen (14a - 14d) war infolge der leichten Hydrolysierbarkeit nicht möglich, da auch bei größter Vorsicht immer geringe Mengen an Hydrolyseprodukten die Probe verunreinigten.

1. Chlor-chlormethyl-methyl-phenyl-silan (14a)

Eine aus 78.5 g (o.5 mol) Brombenzol und 12.15 g (o.5 g-Atom) Magnesium in 25o ml wasserfreiem THF hergestellte Grignardlösung wurde langsam zu 125 g (0.76 mol) Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12) getropft. Fraktionierte Destillation ergab eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (14a).

$C_8H_{10}Cl_2Si$ MG 2o5.16

Ausbeute: 71.8 g (7o.o %)

Sdp.: 113 - 116 °C/1o Torr

n_D^{2o} : 1.5262

^1H - NMR : δ(ppm) = o.63 (s, 3H, Si-CH_3) , 3.23 (s, 2H, CH_2-Cl) , 7.2 - 7.8 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 1415 (Si-Aromat), 1245 (Si-CH_3), 11o5 (Si-Aromat), 68o cm^{-1} (CH_2-Cl)

MS(7oeV) : m/e = 2o8 (3%), 2o7 (2%), 2o6 (15%, $M^{+\cdot}$), 2o5 (3%), 2o4 (21%, $M^{+\cdot}$), 158 (19%), 157 (41%), 156 (39%), 155 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 91 (57%, C_6H_5-CH_2^+), 65 (28%), 63 (6o%, CH_2-CH_2Cl^+)

2. Chlor-chlormethyl-4-methoxyphenyl-methyl-silan (14b)

Die Umsetzung zwischen 125 g (o.76 mol) Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12) und einer o.5 molaren Grignardlösung (12.15 g (o.5 g-Atom) Magnesium, 93.5 g (o.5 mol) 1-Brom-4-methoxy-benzol) ergab 61.8 g (14b).

$C_9H_{12}Cl_2OSi$ MG 235.18

Ausbeute: 61.8 g (52.6 %)

Sdp.: 112 - 113 °C/1.1 Torr

n_D^{21} : 1.5405

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.75 (s, 3H, Si-CH_3) , 3.05 (s, 2H, CH_2-Cl) , 3.68 (s, 3H, OCH_3) , 6.8 - 7.8 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 2840 (OCH_3), 1115 (Si-Aromat), 825 (Aromat, 1.4 disubst.), 680 cm^{-1} (CH_2Cl)

MS(70eV) : m/e = 236 (19%), 234 (27%, $M^{+\cdot}$), 187 (49%), 186 (49%), 185 (100%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 121 (43%, CH_3O-C_6H_4-CH_2^+), 91 (32%), 65 (14%), 63 (34%, $C_2H_4Cl^+$), 31 (35%, $CH_2{=}OH^+$)

3. Chlor-chlormethyl-3-methoxyphenyl-methyl-silan (14c)

Zur Synthese von (14c) wurden 125 g (0.76 mol) Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12), 12.15 g (0.5 g-Atom) Magnesium und 93.5 g (0.5 mol) 1-Brom-3-methoxy-benzol eingesetzt.

$C_9H_{12}Cl_2OSi$ MG 235.18

Ausbeute: 84.2 g (71.6 %)

Sdp.: 94 - 96 °C/0.8 Torr

n_D^{20} : 1.5361

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.80 (s, 3H, Si-CH_3) , 3.10 (s, 2H, CH_2-Cl) , 3.75 (s, 3H, OCH_3) , 6.8 - 7.5 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 2835 (OCH_3), 1o95 (Si-Aromat), 78o (Aromat, 1.3 disubst.), 695 cm^{-1} (CH_2Cl)

MS(7oeV) : m/e = 236 (21%), 234 (34%, $M^{+\cdot}$), 187 (5o%), 186 (48%), 185 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 132 (4o%), 91 (27%, $C_7H_7^+$), 65 (8%), 63 (25%, $C_2H_4Cl^+$), 31 (33%, $CH_2{=}OH^+$)

4. Chlor-chlormethyl-methyl-4-methylphenyl-silan (14d)

Die Reaktion von 12.15 g (o.5 g-Atom) Magnesium und 85.5 g (o.5 mol) 1-Brom-4-methyl-benzol mit 125 g (o.76 mol) Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12) lieferte 62.8 g (14d).

$C_9H_{12}Cl_2Si$ MG 219.19

Ausbeute: 62.8 g (57.3 %)

Sdp.: 77 °C/o.5 Torr

n_D^{2o} : 1.5296

^1H - NMR : δ(ppm) = o.65 (s, 3H, $Si-CH_3$) , 2.22 (s, 3H, CH_3) , 2.95 (s, 2H, CH_2Cl) , 7.1 - 7.6 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 126o ($Si-CH_3$), 111o (Si-Aromat), 825 (Aromat, 1.4 disubst.), 69o cm^{-1} (CH_2Cl)

MS(7oeV) : m/e = 222 (3%), 22o (18%), 218 (26%, $M^{+\cdot}$), 171 (43%), 17o (4o%), 169 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 1o5 (51%, $CH_3-C_6H_4-CH_2^+$), 91 (51%, $C_7H_7^+$), 65 (23%), 63 (44%, $C_2H_4Cl^+$),28 (51%, $C_2H_4^{+\cdot}$)

3.4 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Aryl-chlormethyl-ethoxy-methyl-silane (15a - 15d)

o.2 mol frisch destilliertes Chlorsilan (14a - 14d) wurden langsam unter Aussenkühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von o.2 mol trockenem Ethanol, 15.8 g (o.2 mol) frisch destilliertem Pyridin und 23.1g (o.2 mol) Pyridinhydrochlorid in 1oo ml trockenem Petrolether (4o - 6o °C) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehengelassen.

Die ausgeschiedenen Salze wurden abfiltriert und der Rückstand mit wenig trockenem Petrolether (4o - 6o °C) gewaschen. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhielt die gewünschten Silane (15a - 15d) als farblose Flüssigkeiten von angenehm fruchtigem Geruch.

1. Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a)

Aus 41.o3 g (o.2 mol) Chlor-chlormethyl-methyl-phenylsilan (14a) und 9.2 g (o.2 mol) trockenem Ethanol konnten unter Zusatz des Pyridin/Pyridinhydrochlorid - Gemisches 26.2 g reines (15a) gewonnen werden.

$C_{1o}H_{15}ClOSi$ MG 214.77

Ausbeute: 26.2 g (61.o %)

Sdp.: 89 - 92 °C/2.5 Torr

n_D^{21} : 1.5o62

Elementaranalyse: Ber.: C 55.92 H 7.04 Cl 16.51

Gef.: C 56.05 H 6.93 Cl 16.67

^1H - NMR: δ (ppm) = 0.45 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.18 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.92 (s, 2H, CH_2) , 3.75 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.20 - 7.80 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film): 1430 (Si-Aromat), 1240 (Si-CH_3), 1165 (Si-OEt), 1110 (Si-Aromat), 730 cm^{-1} (CH_2Cl)

MS(70 eV) : m/e = 214 (1%, $M^{+\cdot}$), 199 (1%, $M^{+\cdot}$ - CH_3), 169 (2%, $M^{+\cdot}$ - OC_2H_5) , 165 (100%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 137 (33%, $M^{+\cdot}$ - Phenyl), 121 (54%, $M^{+\cdot}$ - C_3H_6ClO), 91 (35%), 45 (15%, $OC_2H_5^+$)

2. Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b)

Umsetzung von 9.2 g (0.2 mol) trockenem Ethanol mit 47.04 g (0.2 mol) Chlor-chlormethyl-4-methoxyphenyl-methyl-silan (14b) ergab nach Destillation 28.8 g (15b).

$C_{11}H_{17}ClO_2Si$ MG 244.79

Ausbeute: 28.8 g (58.1 %)

Sdp.: 112 - 114 °C/0.9 Torr

n_D^{21} : 1.5133

Elementaranalyse: Ber.: C 53.97 H 7.01 Cl 14.48

Gef.: C 53.84 H 6.82 Cl 14.65

^1H - NMR : δ (ppm) = 0.50 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.25 (t, 3H, CH_3; J = 7Hz) , 3.06 (s, 2H, CH_2) , 3.80 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.87 (s, 3H, OCH_3) ,

7.oo - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 284o (OCH_3), 125o ($Si-CH_3$), 116o (Si-OEt), 112o (Si-Aromat), 82o (Aromat, 1.4 disubst.), 7oo cm^{-1} (CH_2Cl)

MS (7o eV) : m/e = 244 (13%, $M^{+\cdot}$), 195 (93%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 151 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - C_3H_6ClO), 121 (56%, $C_8H_9O^+$), 91 (35%, $C_7H_7^+$), 77 (17%, $C_6H_5^+$), 45 (3o%, $OC_2H_5^+$)

3. Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c)

Der Einsatz von 9.2 g (o.2 mol) trockenem Ethanol und 47.o4 g (o.2 mol) Chlor-chlormethyl-3-methoxyphenyl-methyl-silan lieferte nach destillativer Reinigung 27.9 g (15c).

$C_{11}H_{17}ClO_2Si$ MG 244.79

Ausbeute: 27.9 g (56.9 %)

Sdp.: 9o - 92 °C/o.4 Torr

n_D^{2o} : 1.4968

Elementaranalse: Ber.: C 53.97 H 7.o1 Si 11.47

Gef.: C 54.24 H 7.31 Si 11.33

^1H - NMR : δ(ppm) = o.5o (s, 3H, $Si-CH_3$), 1.24 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz), 3.oo (s, 2H, CH_2), 3.8o (s, 3H, OCH_3), 3.8o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz), 6.8o - 7.2o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 283o (OCH_3), 125o ($Si-CH_3$), 117o (Si-OEt), 111o (Si-Aromat), 78o (Aromat, 1.3 disubst.), 7oo cm^{-1} (CH_2Cl)

MS (7o eV) : m/e = 244 (8o%, $M^{+\cdot}$), 195 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 153 (54%, $M^{+\cdot}$ - C_3H_6ClO), 121 (42%, $C_8H_9O^+$), 91 (31%, $C_7H_7^+$), 77 (21%, $C_6H_5^+$), 45 (45%, $OC_2H_5^+$)

4. Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d)

Aus 43.85 g (o.2 mol) Chlor-chlormethyl-methyl-4-methylphenyl-silan (14d) und 9.2 g (o.2 mol) trockenem Ethanol wurden 36.3 g reines (15d) gewonnen.

$C_{11}H_{17}ClOSi$ MG 228.79

Ausbeute: 36.3 g (79.3 %)

Sdp.: 86 - 88 °C/o.4 Torr

n_D^{2o} : 1.5o46

Elementaranalyse: Ber.: C 57.74 H 7.49 Si 12.28

Gef.: C 57.8o H 7.5o Si 11.7o

^1H - NMR : δ (ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.18 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 3H, CH_3) , 2.93 (s, 2H, CH_2) , 3.75 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.o5 - 7.65 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1255 (Si-CH_3), 1o8o (Si-Aromat), 825 (Aromat,1.4 di-subst.), 7oo cm^{-1} (CH_2Cl)

MS (7o eV) : m/e = 228 (21%, $M^{+\cdot}$), 179 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Cl), 135 (9o%, $M^{+\cdot}$ - C_3H_6ClO), 1o5 (41%, $C_8H_9^+$), 91 (61%, $C_7H_7^+$), 77 (14%, $C_6H_5^+$), 45 (2o%, $OC_2H_5^+$)

3.5 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der ß-Aminosilyl-ether (16a - 26d)

o.o4 mol der Aryl-chlormethyl-ethoxy-methyl-silane (15a - 15d) wurden in 1oo ml trockenem Toluol gelöst und zusammen mit 0.2 mol Amin im Autoklaven bei 13o - 14o °C 56 h gerührt.

Die erkaltete Reaktionsmischung wurde zur Entfernung der ausgeschiedenen Salze filtriert und der Rückstand mit wenig Toluol gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat mit dem gleichen Volumen an wasserfreiem Petrolether (4o - 6o °C) versetzt und erneut filtriert.

Das erhaltene Filtrat wurde im Vakuum bei einer Badtemperatur von 4o - 6o °C eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert und anschließend zur Entfernung von nicht umgesetztem (15a - 15d) mit einer 15 cm Spaltrohrkolonne fraktioniert. Die ß-Aminosilylether (16a - 26d) fielen als farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeiten mit typischem Amingeruch an.

1. N-Methyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (16a)

8.6o g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) wurden mit 6.2 g (o.2 mol) Methylamin im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Fraktionierte Destillation lieferte 4.41 g analysenreines (16a).

$C_{11}H_{19}NOSi$ MG 2o9.36

Ausbeute: 4.41 g (52.7 %)

Sdp.: 72 - 73 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4988

Elementaranalyse: Ber.: C 63.1o H 9.15 N 6.69

Gef.: C 63.23 H 9.o4 N 6.67

^1H - NMR : δ(ppm) = o.4o (s, 3H, Si-CH_3) , o.72 (s, 1H, NH) , 1.15 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 2H, CH_2) , 2.4o (s, 3H, N-CH_3) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film): 35oo - 315o (NH), 125o (Si-CH_3), 1o75 (C-N), 95o cm^{-1} (Si-OEt)

2. N-Ethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (17a)

Umsetzung von 8.6 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) mit 9.o g (o.2 mol) Ethylamin lieferte 4.2 g (17a).

$C_{12}H_{21}NOSi$ MG 223.38

Ausbeute: 4.2o g (46.6 %)

Sdp.: 1o9 - 111 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4932

Elementaranalyse: Ber.: C 64.52 H 9.48 N 6.27

Gef.: C 64.66 H 9.23 N 6.45

^1H - NMR : δ(ppm) = o.38 (s, 3H, Si-CH_3) , o.8o (s, 1H, NH) , 1.o2 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.15 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.33 (s, 2H, CH_2) , 2.65 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.71 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.75 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 33oo - 31oo (NH), 125o (Si-CH_3), 116o (Si-OEt),

1075 (C-N), 950 cm^{-1} (Si-OEt)

3. N-Propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (18a)

Aus 11.8 g (0.2 mol) Propylamin und 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) konnten nach zweimaliger fraktionierter Destillation 6.2 g (18a) erhalten werden.

$C_{13}H_{23}NOSi$ MG 237.40

Ausbeute: 6.20 g (65.1 %)

Sdp.: 102 - 104 °C/0.1 Torr

n_D^{21} : 1.4905

Elementaranalyse: Ber.: C 65.77 H 9.76 N 5.90

Gef.: C 66.19 H 9.73 N 5.82

^1H - NMR : δ (ppm) = 0.42 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.87 (s, 1H, NH) , 0.97 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.19 (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) , 1.30 - 1.70 (m, 2H, CH_2) , 2.35 (s, 2H, CH_2) , 2.60 (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) ,3.73 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.20 - 7.80 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 3350 - 3400 (NH), 1245 (Si-CH_3), 1155 (Si-OEt), 1070 (C-N), 940 cm^{-1} (Si-OEt)

4. N-Isopropyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (19a)

Die Reaktion von 11.8 g (0.2 mol) Isopropylamin mit 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) im Autoklaven lieferte 6.8 g analysenreines (19a).

$C_{13}H_{23}NOSi$ MG 237.4o

Ausbeute: 6.8o g (72.o %)

Sdp.: 1o8 - 11o °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4876

Elementaranalyse: Ber.: C 65.77 H 9.76 N 5.9o

Gef.: C 66.o6 H 9.6o N 5.71

^1H - NMR : δ(ppm) = o.4o (s, 3H, Si-CH_3) , o.75 (s, 1H, NH) , 1.oo (d, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.18 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 2H, CH_2) , 2.4o - 2.9o (m, 1H, CH) , 3.75 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 125o (Si-CH_3), 1165 (Si-OEt), 1o75 (C-N), 945 cm^{-1} (Si-OEt)

5. N-Butyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (2oa)

Umsetzung von 8.6 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) mit 14.6 g (o.2 mol) Butylamin ergab 4.1 g (2oa).

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.44

Ausbeute: 4.1o g (41.1 %)

Sdp.: 93 - 95 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4872

Elementaranalyse: Ber.: C 66.88 H 1o.o2 N 5.57

Gef.: C 66.91 H 1o.o3 N 5.87

^1H - NMR : δ(ppm) = o.41 (s, 3H, Si-CH_3) , o.8o - 1.7o (m, 1oH, CH_3 und CH_2) , o.9o (s, 1H, NH) , 2.2o - 2.8o (m, 4H, N-CH_2) , 3.76 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 3450 - 3250 (NH), 1250 ($Si-CH_3$), 1160 (Si-OEt), 1070 (C-N), 945 cm^{-1} (Si-OEt)

6. N-t.Butyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (21a)

Es wurden 14.6 g (0.2 mol) t.Butylamin mit 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) zur Reaktion gebracht. Man erhielt 5.3 g (21a) in Form einer leicht gelblich gefärbten, hoch siedenden Flüssigkeit.

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.44

Ausbeute: 5.30 g (52.4 %)

Sdp.: 100 - 101 °C/0.1 Torr

n_D^{21} : 1.4835

Elementaranalyse: Ber.: C 66.88 H 10.02 N 5.57

Gef.: C 66.70 H 9.88 N 5.70

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.38 (s, 3H, $Si-CH_3$) , 1.00 (s, 9H, CH_3) , 1.18 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.28 (s, 2H, CH_2) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.20 - 7.80 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 ($Si-CH_3$), 1165 (Si-OEt), 1080 (C-N), 950 cm^{-1} (Si-OEt)

7. N.N-Dimethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (22a)

Aus einem Reaktionsansatz von 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) und 9.0 g (0.2 mol) Dimethylamin konnten 5.6 g analysenreines (22a) isoliert werden.

$C_{12}H_{21}NOSi$ MG 223.39

Ausbeute: 5.6o g (62.5 %)

Sdp.: 75 - 77 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4918

Elementaranalyse: Ber.: C 64.52 H 9.48 N 6.27

Gef.: C 64.55 H 9.o9 N 6.28

^1H - NMR : δ(ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.18 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.25 (s, 6H, N-CH_3) , 2.12 (s, 2H, CH_2) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 276o (N-CH_3), 125o (Si-CH_3), 1155 (Si-OEt), 1o8o (C-N), 950 cm^{-1} (Si-OEt)

8. N.N-Diethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (23a)

Zur Synthese von (23a) wurden 14.6 g (o.2 mol) Dietylamin und 8.6 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenylsilan (15a) verwendet. Nach mehrmaliger Destillation konnten 6.4 g analysenreines (23a) isoliert werden.

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.44

Ausbeute: 6.4o g (64.1 %)

Sdp.: 11o - 112 °C/o.4 Torr

n_D^{21} : 1.4875

Elementaranalyse: Ber.: C 66.87 H 1o.o2 N 5.57

Gef.: C 66.79 H 9.89 N 6.oo

^1H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , o.95 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.18 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.2o (s, 2H, CH_2) , 2.5o (q,

4H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.75 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 279o (N-CH_2), 125o (Si-CH_3), 115o (Si-OEt), 1o8o (C-N), 945 cm^{-1} (Si-OEt)

9. N-Ethyl-N-methyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (24a)

Umsetzung von 11.8 g (o.2 mol) Ethyl-methyl-amin mit 8.6 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) ergab 7.1 g reines (24a).

$C_{13}H_{23}NOSi$ MG 237.4o

Ausbeute: 7.1o g (74.6 %)

Sdp.: 79 - 8o °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.4888

Elementaranalyse: Ber.: C 65.77 H 9.76 N 5.9o

Gef.: C 65.73 H 9.6o N 5.9o

^1H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , o.98 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) , 2.15 (s, 2H, CH_2) , 2.2o (s, 3H, N-CH_3) , 2.4o (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 276o (N-CH_2, N-CH_3), 125o (Si-CH_3), 115o (Si-OEt), 1o8o (C-N), 95o cm^{-1} (Si-OEt)

10. N-Methyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (25a)

Die Umsetzung von 14.6 g (0.2 mol) Methyl-propyl-amin mit 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) lieferte (25a) in 71.4 %-iger Ausbeute.

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.44

Ausbeute: 7.20 g (71.4 %)

Sdp.: 89 - 90 °C/0.1 Torr

n_D^{21} : 1.4872

Elementaranalyse: Ber.: C 66.87 H 10.02 N 5.57

Gef.: C 66.54 H 9.85 N 5.67

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.42 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.85 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.00 - 1.60 (m, 2H, CH_2) , 1.18 (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz), 2.20 (s, 3H, N-CH_3) , 2.15 (s, 2H, CH_2) , 2.25 (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.20 - 7.80 (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 2760 (N-CH_2, N-CH_3), 1250 (Si-CH_3), 1150 (Si-OEt), 1080 (C-N), 950 cm^{-1} (Si-OEt)

11. N-Ethyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (26a)

Die Reaktion von 17.4 g (0.2 mol) Ethyl-propyl-amin mit 8.6 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (15a) ergab 6.1 g analysenreines (26a).

$C_{15}H_{27}NOSi$ MG 265.47

Ausbeute: 6.1o g (57.8 %)

Sdp.: 89 - 9o °C/o.o7 Torr

n_D^{21} : 1.4851

Elementaranalyse: Ber.: C 67.86 H 1o.25 N 5.28

Gef.: C 67.95 H 1o.26 N 5.71

^1H - NMR : δ(ppm) = o.4o (s, 3H, Si-CH_3) , o.95 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7Hz) , 1.2o - 1.7o (m, 2H, CH_2) , 2.2o (s, 2H, CH_2) , 2.2o - 2.7o (m, 4H , N-CH_2) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.2o - 7.8o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 125o (Si-CH_3), 1o75 (C-N), 945 cm^{-1} (Si-OEt)

12. N-Methyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (16b)

Zur Synthese wurden 6.2 g (o.2 mol) Methylamin und 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) eingesetzt. Fraktionierte Destillation ergab 4.5 g (16b).

$C_{12}H_{21}NO_2Si$ MG 239.38

Ausbeute 4.5 g (47 %)

Sdp.: 1oo - 1o1 °C/o.o3 Torr

n_D^{21} : 1.5o9o

Elementaranalyse: Ber.: C 6o.21 H 8.84 N 5.85

Gef.: C 6o.28 H 8.58 N 5.88

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.45 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.15 (s, 1H, NH) , 1.15 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.30 (s, 2H, CH_2) , 2.42 (s, 3H, N-CH_3) , 3.68 (s, 3H, OCH_3) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 6.80 - 7.70 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3500 - 3150 (NH), 1250 (Si-CH_3), 1070 (C-N), 950 (Si-OEt), 820 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

13. N-Ethyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl silan (17b)

Umsetzung von 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) mit 9.0 g (0.2 mol) Ethylamin lieferte 5.1 g (17b).

$C_{13}H_{23}NO_2Si$ MG 253.41

Ausbeute: 5.10 g (50.3 %)

Sdp.: 93 °C/0.08 Torr

n_D^{21} : 1.5016

Elementaranalyse: Ber.: C 61.61 H 9.15 N 5.53

Gef.: C 61.67 H 8.96 N 5.40

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.38 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.70 (s, 1H, NH) , 1.02 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.33 (s, 2H, CH_2) , 2.62 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.66 (s, 3H, OCH_3) , 3.50 - 3.90 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 6.70 - 7.80 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3500 - 3100 (NH), 1280 (Si-CH_3), 1160 (Si-OEt), 1070 (C-N), 950 (Si-OEt), 810 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

14. N-Propyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (18b)

Die Reaktion von 11.8 g (o.2 mol) Propylamin mit 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) ergab 6.5 g (18b).

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.44

Ausbeute: 6.5o g (6o.8 %)

Sdp.: 97 - 98 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.5o42

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.24

Gef.: C 62.73 H 9.1o N 5.o8

^1H - NMR : δ(ppm) = o.4o (s, 3H, Si-CH_3) , o.98 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.o5 (s, 1H, NH) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) , 1.3o - 1.7o (m, 2H, CH_2) , 2.3o (s, 2H, CH_2) , 2.6o (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.8o - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 35oo - 33oo (NH), 1245 (Si-CH_3), 116o (Si-OEt), 1o8o (C-N), 945 (Si-OEt), 825 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

15. N-Isopropyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl silan (19b)

Die Umsetzung von 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) mit 11.8 g (o.2 mol) Isopropylamin in siedendem Toluol im Autoklaven ergab 7.2 g (19b).

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.44

Ausbeute: 7.2o g (67.3 %)

Sdp.: 86 °C/o.o3 Torr

n_D^{21} : 1.4963

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.42

Gef.: C 62.89 H 9.19 N 5.29

^1H - NMR : δ(ppm) = o.38 (s, 3H, Si-CH_3) , o.8o (s, 1H, NH) , o.98 (d, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.19 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 2H, CH_2) , 2.4o - 2.9o ("quint", 1H, CH; J = 7 Hz) , 3.68 (s, 3H, OCH_3) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 6.75 - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 355o - 325o (NH), 125o (Si-CH_3), 1o8o (C-N), 945 (Si-OEt), 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

16. N-t.Butyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (21b)

Aus 14.6 g (o.2 mol) t.Butylamin und 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) konnten nach destillativer Reinigung 6.o g (21b) erhalten werden.

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 6.oo g (53.3 %)

Sdp.: 85 - 86 °C/o.o5 Torr

n_D^{21} : 1.495o

Elementaranalyse: Ber.: C 64.oo H 9.67 N 4.98

Gef.: C 64.22 H 9.64 N 5.47

^{1}H - NMR : δ(ppm) = 0.38 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.02 (s, 1H, NH) , 1.02 (s, 9H, CH_3) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.28 (s, 2H, CH_2) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.72 (s, 3H, OCH_3) , 6.80 - 7.80 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3500 - 3320 (NH), 1245 (Si-CH_3), 1180 (Si-OEt), 1070 (C-N), 945 (Si-OEt), 830 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

17. N.N-Dimethyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (22b)

Ein Reaktionsansatz von 9.0 g (0.2 mol) Diemethylamin und 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) lieferte 4.6 g analysenreines (22b).

$C_{13}H_{23}NO_2Si$ MG 253.41

Ausbeute: 4.60 g (45.4 %)

Sdp.: 95 - 96 °C/0.15 Torr

n_D^{21} : 1.5015

Elementaranalyse: Ber.: C 61.61 H 9.15 N 5.53

Gef.: C 61.80 H 8.91 N 5.44

^{1}H - NMR : δ(ppm) = 0.42 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.15 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.12 (s, 2H, CH_2) , 2.22 (s, 6H, N-CH_3) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.72 (s, 3H, OCH_3) , 6.80 - 7.70 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 (Si-CH_3), 1155 (Si-OEt), 1070 (C-N), 950 (Si-OEt), 820 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

18. N.N-Diethyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (23b)

Aus 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) und 14.6 g (0.2 mol) Diethylamin wurden 6.3 g analysenreines (23b) erhalten.

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 6.30 g (56.5 %)

Sdp.: 94 - 95 °C/0.1 Torr

n_D^{21} : 1.4955

Elementaranalyse: Ber.: C 64.00 H 9.67 N 4.98

Gef.: C 63.88 H 9.61 N 4.86

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.42 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.95 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.18 (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) , 2.21 (s, 2H, CH_2) , 2.48 (q, 4H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.72 (s, 3H, OCH_3) , 6.80 - 7.70 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 (Si-CH_3), 1180 (Si-OEt), 1070 (C-N), 945 (Si-OEt), 820 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

19. N-Ethyl-N-methyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (24b)

11.8 g (0.2 mol) Ethyl-methyl-amin wurden mit 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) zur Reaktion gebracht. Fraktionierte Destillation ergab 6.9 g (24b).

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.44

Ausbeute: 6.9o g (64.7 %)

Sdp.: 96 °C/o.1 Torr

n_D^{21} : 1.5oo2

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.24

Gef.: C 62.9o H 9.27 N 5.19

^1H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , o.98 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.16 (s, 2H, CH_2) , 2.21 (s, 3H, N-CH_3) , 2.35 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.73 (s, 3H, OCH_3) , 6.8o - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1245 (Si-CH_3), 1o75 (C-N), 945 (Si-OEt), 82o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

2o. N-Methyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (25b)

Zur Synthese wurden 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) und 14.6 g (o.2 mol) Methyl-propylamin eingesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und anschließender fraktionierter Destillation wurde (25b) in 57.7 %-iger Ausbeute erhalten.

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 6.5o g (57.7 %)

Sdp.: 1o5 - 1o6 °C/o.15 Torr

n_D^{21} : 1.4969

Elementaranalyse: Ber.: C 64.oo H 9.67 N 4.98

Gef.: C 63.93 H 9.72 N 5.o9

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , o.95 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.18 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , o.7o - 1.7o (m, 2H, CH_2) , 2.o8 (s, 2H, CH_2) , 2.2o (s, 3H, N-CH_3) , 2.28 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.74 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H,OCH_3) , 6.8o -7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1245 (Si-CH_3), 118o (Si-OEt), 1o75 (C-N), 945 (Si-OEt), 82o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

21. N-Ethyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (26b)

Die Reaktion von 17.4 g (o.2 mol) frisch destilliertem Ethyl-propyl-amin mit 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-4-methoxyphenyl-methyl-silan (15b) lieferte 6.3 g (26b).

$C_{16}H_{29}NO_2Si$ MG 295.5o

Ausbeute: 6.3o g (53.3 %)

Sdp.: 1o8 - 11o °C/o.15 Torr

n_D^{21} : 1.4946

Elementaranalyse: Ber.: C 65.o3 H 9.89 N 4.74

Gef.: C 64.92 H 9.69 N 4.66

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.4o (s, 3H, Si-CH_3) , o.98 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.16 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , o.6o - 1.65 (m, 2H, CH_2) ,

2.25 (s, 2H, CH_2) , 2.2o - 2.7o (m, 4H, $N-CH_2$) , 3.5o - 3.9o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.7o - 7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1245 ($Si-CH_3$), 118o (Si-OEt), 1o8o (C-N), 945 (Si-OEt), 815 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

22. N-Methyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (16c)

Zur Synthese von (16c) wurden 6.2 g (o.2 mol) Methylamin und 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) im Autoklaven 56 h bei 14o °C gerührt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 5.6 g (16c).

$C_{12}H_{21}NO_2Si$ MG 239.38

Ausbeute: 5.6o g (58.5 %)

Sdp.: 8o - 81 °C/o.o5 Torr

n_D^{2o} : 1.5oo2

Elementaranalyse: Ber.: C 6o.21 H 8.84 N 5.85

Gef.: C 6o.11 H 9.2o N 5.7o

^1H - NMR : δ(ppm) = o.45 (s, 3H, $Si-CH_3$) , o.8o (s, 1H, NH) , 1.2o (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.32 (s, 2H, CH_2) , 2.45 (s, 3H, $N-CH_3$) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.7o - 7.3o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 345o - 33oo (NH), 125o ($Si-CH_3$), 118o (Si-OEt), 1o75 (C-N), 95o (Si-OEt), 78o cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

23. N-Ethyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (17c)

Die Umsetzung von 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) mit 9.0 g (0.2 mol) Ethylamin lieferte 5.9 g (17c).

$C_{13}H_{23}NO_2Si$ MG 253.40

Ausbeute: 5.90 g (58.2 %)

Sdp.: 78 - 80 °C/0.05 Torr

n_D^{20} : 1.4905

Elementaranalyse: Ber.: C 61.62 H 9.15 N 5.52

Gef.: C 61.62 H 9.21 N 5.05

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.45 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.88 (s, 1H, NH) , 1.05 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.20 (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) ,2.35 (s, 2H, CH_2) , 2.62 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.70 - 7.40 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3400 - 3150 (NH), 1250 (Si-CH_3), 1180 (Si-OEt), 1070 (C-N), 950 (Si-OEt), 780 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

24. N-Propyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (18c)

Es wurden 11.8 g (0.2 mol) frisch destilliertes Propylamin und 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) eingesetzt. Zweimalige fraktionierte Destillation über eine 15 cm Spaltrohrkolonne ergab 6.4 g (18c).

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.43

Ausbeute: 6.4o g (59.8 %)

Sdp.: 95 °C/o.1 Torr

n_D^{2o} : 1.48o8

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.24

Gef.: C 62.74 H 9.56 N 5.26

^1H - NMR : δ(ppm) = o.45 (s, 3H, Si-CH_3) , o.88 (s, 1H, NH) , o.98 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , o.7o - 1.7o (m, 2H, CH_2) , 2.35 (s, 2H, CH_2) , 2.58 (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.75 (s, 3H, OCH_3) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 6.7o - 7.4o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 355o - 31oo (NH), 125o (Si-CH_3), 1o7o (C-N), 95o (Si-OEt), 78o cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

25. N-Isopropyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (19c)

Aus einem Reaktionsansatz von 11.8 g (o.2 mol) Isopropylamin und 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) konnten 5.6 g analysenreines (19c) isoliert werden.

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.43

Ausbeute: 5.6o g (52.3 %)

Sdp.: 75 °C/o.o1 Torr

n_D^{2o} : 1.5oo9

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.24

Gef.: C 62.91 H 9.47 N 5.26

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , o.96 (s, 1H, NH) , 1.o2 (d, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.18 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 2H, CH_2) , 2.65 ("quint", 1H, CH; J = 7 Hz) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.7o - 7.5o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 35oo - 312o (NH), 125o (Si-CH_3), 1o75 (C-N), 95o (Si-OEt), 785 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

26. N-Butyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (2oc)

Es wurden 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) mit 14.6 g (o.2 mol) Butylamin im Autoklaven zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und der erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 6.3 g (2oc) erhalten.

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 6.3 g (56 %)

Sdp.: 93 °C/o.o5 Torr

n_D^{2o} : 1.4865

Elementaranalyse: Ber.: C 64.oo H 9.67 N 4.98

Gef.: C 64.6o H 9.39 N 4.99

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.45 (s, 3H, Si-CH_3) , o.9o (s, 1H, NH) , 1.2o (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) ,

o.8o - 1.6o (m, 4H, CH_2) , 2.38 (s, 2H, CH_2) ,
2.65 (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.7o (q,
2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.8o (s, 3H, OCH_3) ,
6.8o - 7.4o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 355o - 31oo (NH), 125o (Si-CH_3), 1o75 (C-N),
95o (Si-OEt), 78o cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

27. N-t.Butyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (21c)

Die Umsetzung von 14.6 g (o.2 mol) t.Butylamin mit 9.8 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) ergab 7.5 g (21c).

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 7.5o g (66.6 %)

Sdp.: 82 - 83 °C/o.o5 Torr

n_D^{2o} : 1.4787

Elementaranalyse: Ber.: C 64.oo H 9.67 N 4.98
Gef.: C 63.73 H 9.62 N 5.22

^1H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.oo (s, 1H, NH) ,
1.o4 (s, 9H, CH_3) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-CH_3;
J = 7 Hz) , 2.28 (s, 2H, CH_2) , 3.72 (q,
2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) ,
6.7o - 7.3o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 35oo - 31oo (NH), 125o (Si-CH_3), 1o7o (C-N),
95o (Si-OEt), 79o cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

28. N.N-Dimethyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (22c)

Die Reaktion zwischen 9.0 g (0.04 mol) Dimethylamin und 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) lieferte 7.5 g Rohprodukt, das durch Feindestillation gereinigt wurde.

$C_{13}H_{23}NO_2Si$ MG 253.40

Ausbeute: 5.10 g (50.3 %)

Sdp.: 82 - 83 °C/0.2 Torr

n_D^{20} : 1.4965

Elementaranalyse: Ber.: C 61.62 H 9.15 N 5.52

Gef.: C 61.70 H 9.19 N 5.84

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.48 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.20 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 2.15 (s, 2H, CH_2) , 2.25 (s, 6H, N-CH_3) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.75 (s, 3H, OCH_3) , 6.70 - 7.50 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 (Si-CH_3), 1075 (C-N), 950 (Si-OEt), 780 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

29. N.N-Diethyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (23c)

Aus 14.6 g (0.2 mol) Diethylamin und 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) konnten 7.4 g (23c) synthetisiert werden.

$C_{15}H_{27}NO_2Si$ MG 281.47

Ausbeute: 7.4 g (66 %)

Sdp.: 96 - 98 °C/0.2 Torr

n_D^{20} : 1.4875

Elementaranalyse: Ber.: C 64.00 H 9.67 N 4.98

Gef.: C 64.32 H 9.63 N 5.43

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.48 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.98 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.20 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.25 (s, 2H, CH_2) , 2.50 (q, 4H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.70 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.80 (s, 3H, OCH_3) , 6.70 - 7.40 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 (Si-CH_3), 1080 (C-N), 950 (Si-OEt), 780 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

3o. N-Ethyl-N-methyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (24c)

Bei der Reaktion von 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) mit 11.8 g (0.2 mol) Ethyl-methyl-amin wurden 6.1 g (24c) erhalten.

$C_{14}H_{25}NO_2Si$ MG 267.43

Ausbeute: 6.10 g (56.9 %)

Sdp.: 84 - 85 °C/0.1 Torr

n_D^{20} : 1.4858

Elementaranalyse: Ber.: C 62.87 H 9.42 N 5.24

Gef.: C 62.82 H 9.67 N 4.68

^{1}H - NMR : δ(ppm) = 0.48 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.00 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.12 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.15 (s, 2H, CH_2) , 2.22 (s, 3H, N-CH_3) , 2.32 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.62 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.75 (s, 3H, OCH_3) , 6.70 - 7.30 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1250 (Si-CH_3), 1075 (C-N), 950 (Si-OEt), 780 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

31. N-Ethyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (26c)

Zur Synthese von (26c) wurden 14.6 g (0.2 mol) Ethyl-propyl-amin mit 9.8 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-3-methoxyphenyl-methyl-silan (15c) im Autoklaven erhitzt. Nach mehrmaliger Destillation wurde (26c) in Form einer farblosen, hoch siedenden Flüssigkeit isoliert.

$C_{16}H_{29}NO_2Si$ MG 295.48

Ausbeute: 6.70 g (56.7 %)

Sdp.: 109 °C/0.2 Torr

n_D^{20} : 1.4865

Elementaranalyse: Ber.: C 65.03 H 9.89 N 4.74

Gef.: C 64.99 H 9.78 N 5.09

^{1}H - NMR : δ(ppm) = 0.45 (s, 3H, Si-CH_3) , 0.75 - 1.70 (m, 2H, CH_2) , 0.93 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.15 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) ,

2.2o (s, 2H, CH_2) , 2.3o - 2.8o (m, 4H, $N-CH_2$) , 3.75 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.7o - 7.4o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1245 ($Si-CH_3$), 1o75 (C-N), 95o (Si-OEt), 785 cm^{-1} (Aromat, 1.3 disubst.)

32. N-Methyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (16d)

Aus 6.2 g (o.2 mol) Methylamin und 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) konnten 5.3 g analysenreines (16d) erhalten werden.

$C_{12}H_{21}NOSi$ MG 223.38

Ausbeute 5.3o g (59.3 %)

Sdp.: 92 °C/o.o3 Torr

n_D^{2o} : 1.4995

Elementaranalyse: Ber.: C 64.52 H 9.48 N 6.27

Gef.: C 64.47 H 9.82 N 6.23

^1H - NMR : δ(ppm) = o.42 (s, 3H, $Si-CH_3$) , o.86 (s, 1H, NH) , 1.2o (t, 3H, $OCH_2-\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.35 (s, 5H, CH_2 und $N-CH_3$) , 2.5o (s, 3H, CH_3) , 3.74 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.1o - 7.75 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 355o - 315o (NH), 1255 ($Si-CH_3$), 1o5o (C-N), 99o (Si-OEt), 825 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

33. N-Ethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (17d)

Bei der Reaktion von 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) mit 9.o g (o.2 mol) Ethylamin wurden nach erster Destillation 8.9 g Rohprodukt erhalten, aus dem durch Feindestillation (17d) analysenrein isoliert werden konnte.

$C_{13}H_{23}NOSi$ MG 237.4o

Ausbeute: 5.3o g (55.8 %)

Sdp.: 97 °C/o.o2 Torr

n_D^{2o} : 1.5145

Elementaranalyse: Ber.: C 65.77 H 9.76 N 5.9o

Gef.: C 65.72 H 9.95 N 5,55

^1H - NMR : δ(ppm) = o.48 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.1o (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-CH_3; J = 7 Hz) , 1.3o (s, 1H, NH) , 2.35 (s, 3H, CH_3) , 2.4o (s, 2H, CH_2) , 2.75 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.8o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.oo - 7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 36oo - 32oo (NH), 1250 (Si-CH_3), 1o6o (C-N), 99o (Si-OEt), 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

34. N-Propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (18d)

Aus 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) und 11.8 g (o.2 mol) Propylamin wurden 4.4 g (18d) hergestellt.

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.43

Ausbeute 4.4o g (43.7 %)

Sdp.: 89 - 91 °C/o.o5 Torr

n_D^{2o} : 1.5185

Elementaranalyse: Ber.: C 66.87 H 1o.o2 N 5.57

Gef.: C 66.69 H 9.72 N 5.51

^1H - NMR : δ(ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , o.88 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , o.95 (s, 1H, NH), o.8o - 1.7o (m, 2H, CH_2) , 1.15 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.3o (s, 3H, CH_3) , 2.37 (s, 2H, CH_2) , 2.5o (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 6.95 - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 35oo - 314o (NH), 1255 (Si-CH_3), 1o7o (C-N), 95o (Si-OEt), 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

35. N-Isopropyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (19d)

Die Umsetzung von 11.8 g (o.2 mol) Isopropylamin mit 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) lieferte nach zweimaliger Fraktionierung 6.7 g (19d).

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.43

Ausbeute: 6.7 g (66.6%)

Sdp.: 82 - 83 °C/o.06 Torr

n_D^{2o} : 1.4922

Elementaranalyse: Ber.: C 66.87 H 1o.o2 N 5.57

Gef.: C 66.97 H 1o.o1 N 5.6o

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , o.98 (s, 1H, NH) , 1.o5 (d, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.35 (s, 5H, CH_2 und CH_3) , 2.7o ("quint", 1H, CH; J = 7 Hz) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.1o - 7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 36oo - 312o (NH) , 125o (Si-CH_3) , 1o8o (C-N) , 95o (Si-OEt) , 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

36. N-Butyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (2od)

Zur Synthese von (2od) wurden 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) und 14.6 g (o.2 mol) Butylamin eingesetzt.

$C_{15}H_{27}NOSi$ MG 265.46

Ausbeute: 5.2 g (49 %)

Sdp.: 99 °C/o.o4 Torr

n_D^{2o} : 1.5o36

Elementaranalyse: Ber.: C 67.86 H 1o.25 N 5.28

Gef.: C 67.73 H 1o.18 N 5.15

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , o.9o (s, 1H, NH) , 1.2o (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , o.8o - 1.7o (m, 4H, CH_2) , 2.38 (s, 5H, CH_2 und CH_3) , 2.65 (t, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.73 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.oo - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3550 - 3100 (NH), 1250 ($Si-CH_3$), 1080 (C-N), 950 (Si-OEt), 830 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

37. N-t.Butyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (21d)

Aus einem Reaktionsansatz von 14.6 g (0.2 mol) t.Butylamin und 9.5 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) wurden nach fraktonierter Destillation 5.7 g (21d) isoliert.

$C_{15}H_{27}NOSi$ MG 265.64

Ausbeute: 5.70 g (53.6 %)

Sdp.: 81 - 83 °C/0.03 Torr

n_D^{20} : 1.4851

Elementaranalyse: Ber.: C 67.86 H 10.25 N 5.28

Gef.: C 67.64 H 10.17 N 5.11

^1H - NMR : δ(ppm) = 0.40 (s, 3H, $Si-CH_3$) , 1.00 (s, 1H, NH) , 1.03 (s, 9H, CH_3) , 1.18 (t, 3H, $OCH_2-\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.35 (s, 5H, CH_2 und CH_3) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.00 - 7.70 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 3540 - 3100 (NH), 1250 ($Si-CH_3$), 1075 (C-N), 950 (Si-OEt), 830 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

38. N.N-Dimethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (22d)

9.5 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) und 9.0 g (0.2 mol) Dimethylamin wurden in Toluol gelöst und im Autoklaven zur Reaktion gebracht.

Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch konnten durch fraktonierte Destillation 4.9 g analysenreines (22d) isoliert werden.

$C_{13}H_{23}NOSi$ MG 237.4o

Ausbeute: 4.9o g (51.6 %)

Sdp.: 63 - 64 °C/o.o2 Torr

n_D^{2o} : 1.4918

Elementaranalyse: Ber.: C 65.77 H 9.76 N 5.9o

Gef.: C 65.64 H 9.72 N 5.85

^1H - NMR : δ(ppm) = o.46 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.15 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.1ß (s, 2H, CH_2) , 2.26 (s, 6H, N-CH_3) , 2.35 (s, 3H, CH_3) , 3.72 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.1o - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 125o (Si-CH_3), 1o75 (C-N), 95o (Si-OEt), 825 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

39. N.N-Diethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (23d)

Die Reaktion zwischen 14.6 g (o.2 mol) Diethylamin und 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) ergab 7.3 g (23d).

$C_{15}H_{27}NOSi$ MG 265.46

Ausbeute: 7.3o g (68.7 %)

Sdp.: 81 - 82 °C/o.1 Torr

n_D^{2o} : 1.4889

Elementaranalyse: Ber.: C 67.86 H 1o.25 N 5.28

Gef.: C 67.95 H 1o.21 N 5.36

^1H - NMR : δ(ppm) = o.43 (s, 3H, Si-CH_3) , o.97 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.o8 (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.22 (s, 2H, CH_2) , 2.35 (s, 3H, CH_3) , 2.4o (q, 4H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 3.7o (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.1o - 7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1245 (Si-CH_3), 1o8o (C-N), 95o (Si-OEt), 82o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

4o. N-Ethyl-N-methyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (24d)

Die Umsetzung von 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) mit 11.8 g Ethyl-methyl-amin im Autoklaven lieferte 6.7 g (24d).

$C_{14}H_{25}NOSi$ MG 251.43

Ausbeute: 6.7o g (66.6 %)

Sdp.: 78 °C/o.o7 Torr

n_D^{2o} : 1.4895

Elementaranalyse: Ber.: C 66.87 H 1o.o2 N 5.57

Gef.: C 66.67 H 1o.o3 N 5.35

^1H - NMR : δ(ppm) = o.46 (s, 3H, Si-CH_3) , 1.oo (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.2o (t, 3H, OCH_2-$\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.2o (s, 2H, CH_2) , 2.28 (s, 3H, CH_3) , 2.32 (q, 2H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 2.35 (s, 3H, N-CH_3) , 3.78 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.1o - 7.8o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 125o ($Si-CH_3$), 1o8o (C-N), 95o (Si-OEt), 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

41. N-Methyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (25d)

Bei der Umsetzung von 9.5 g (o.o4 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) mit 14.6 g (o.2 mol) Methyl-propyl-amin wurde (25d) nach zweimaliger fraktionierter Destillation in 54.6 %-iger Ausbeute erhalten.

$C_{15}H_{27}NOSi$ MG 265.64

Ausbeute: 5.8o g (54.6 %)

Sdp.: 82 - 83 °C/o.o1 Torr

n_D^{2o} : 1.4871

Elementaranalyse: Ber.: C 67.86 H 1o.25 N 5.28

Gef.: C 67.71 H 1o.28 N 5.15

^1H - NMR : δ(ppm) = o.45 (s, 3H, $Si-CH_3$) , o.84 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.2o (t, 3H, $OCH_2-\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , o.7o - 1.6o (m, 2H, CH_2) , 2.2o (s, 2H, CH_2) , 2.27 (2, 3H, CH_3) , 2.27 (t, 2H, $N-CH_2$; J = 7 Hz) , 2.35 (s, 3H, $N-CH_3$) , 3.73 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz), 7.oo - 7.7o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 125o ($Si-CH_3$), 1o8o (C-N), 95o (Si-OEt), 825 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

42. N-Ethyl-N-propyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (26d)

Die Reaktion von 9.5 g (0.04 mol) Chlormethyl-ethoxy-methyl-4-methylphenyl-silan (15d) mit 17.4 g frisch destilliertem Ethyl-propyl-amin ergab 6.8 g (26d).

$C_{16}H_{29}NOSi$ MG 279.49

Ausbeute: 6.80 g (60.8 %)

Sdp.: 83 - 84 °C/0.02 Torr

n^{20}_D : 1.4861

Elementaranalyse: Ber.: C 68.76 H 10.46 N 5.01

Gef.: C 68.57 H 10.25 N 4.87

^1H - NMR : δ (ppm) = 0.45 (s, 3H, $Si-CH_3$) , 0.70 - 1.60 (m, 2H, CH_2) , 0.82 (t, 3H, CH_3; J = 8 Hz) , 1.07 (t, 3H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.20 (t, 3H, $OCH_2-\underline{CH_3}$; J = 7 Hz) , 2.22 (s, 2H, CH_2) , 2.35 (s, 3H, CH_3) , 2.38 (q, 2H, $N-CH_2$; J = 7 Hz) , 2.38 (t, 2H, $N-CH_2$; J = 7 Hz), 3.73 (q, 2H, OCH_2; J = 7 Hz) , 7.00 - 7.70 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 1240 ($Si-CH_3$), 1080 (C-N), 950 (Si-OEt), 820 cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

3.6 Versuche zur Derivatisierung der ß-Aminosilylether (16a - 26d)

3.6.1 Umsetzung mit Chlorwasserstoff in wasserfreiem Medium

o.o1 mol des Aminosilylethers (2.53 g (16a); 2.81 g (22a)) wurden in 1oo ml wasserfreiem Petrolether (4o - 6o °C) gelöst und die Lösung unter Kühlumg und Feuchtigkeitsausschluß bei 0 - 5 °C mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt.

Das ausgeschiedene Hydrochlorid wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit wenig trockenem Petrolether (4o - 6o °C) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Massenspektrometrische- und ^{1}H-NMR- Untersuchungen ließen vermuten, daß hierbei nicht die Hydrochloride der ß-Aminosilylether (16a,22a) entstanden waren, sondern die Hydrochloride der entsprechenden Disiloxane (27,28).

1. Bis(N-Methyl-aminomethyl-methyl-phenyl)-disiloxan-dihydrochlorid (27)

^{1}H-NMR (DMSO-d^6): δ(ppm) = o.65 (s, 6H, Si-CH_3) ,
2.62 (s, 1oH, N-CH_3 und N-CH_2) ,
7.5 - 8.o (m, 1oH, aromat. H) ,
8.8 - 8.9 (s, 4H, NH)

MS (7o eV) : m/e = 344 (1%, $M^{+\cdot}$ - 2HCl),
314 (1o%), 164 (4%, C_6H_5-$\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{Si}}}$-$CH_2$-$NHCH_3$),
88 (6%, $C_3H_9NSi^+$), 44 (1oo%,
CH_2=$NHCH_3^+$), 3o (59%, CH_2=NH_2^+)

Fp.: 128 - 13o °C (THF/Ether)

2. Bis(N.N-Dimethyl-aminomethyl-methyl-phenyl)-disiloxan dihydrochlorid (28)

Fp.: 195 - 196 °C (THF/Ether)

^{1}H-NMR (DMSO-d^6): δ(ppm) = 0.65 (s, 6H, Si-CH_3) ,
2.90 (s, 16H, N-CH_3 und N-CH_2) ,
7.4 - 7.8 (m, 10H, aromat. H) ,
9.9 - 10.1 (s, 2H, NH)

MS (70 eV) : m/e = 444 (6%, $M^{+\cdot}$), 372 (4%, $M^{+\cdot}$-2HCl),
314 (100%), 194 (8%), 178 (5%),
164 (3%), 91 (7%), 58 (64%,
$CH_2{=}N(CH_3)_2^+$), 30 (14%, $CH_2{=}NH_2^+$)

3.6.2 Umsetzung mit Methyljodid

1.0 g (4.5 mmol) N.N-Dimethyl-aminomethyl-ethoxy-methyl-phenyl-silan (22a) wurden in 3 ml trockenem Nitromethan gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung aus 2 g (14.4 mmol) Methyljodid in 4 ml trockenem Nitromethan versetzt. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend mehrere Stunden auf 50 °C erwärmt.

Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde aus trockenem Ethanol/Essigester um-

kristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Die so erhaltenen hellgelben Kristalle konnten als das quartäre Ammoniumjodid des entsprechenden Disiloxans (35) identifiziert werden.

Fp. (Zers.) : 255 °C (Ethanol/Essigester 1:4)

^{1}H-NMR (DMSO-d^6) : δ(ppm) = o.7o (s, 6H, Si-CH_3), 3.2 (s, 18H, NCH_3), 3.5 (s, 4H, N-CH_2), 7.4 - 7.9 (m, 1oH, aromat. H)

MS (7o eV) : m/e = 455 (1%, $M^{+\cdot}$ - $C_4H_{12}NJ$), 313 (23%, $M^{+\cdot}$ - $C_5H_{15}NJ_2$), 3oo (9%), 271 (16%), 192 (14%), 178 (19%), 165 (68%), 142 (91%, $CH_3J^{+\cdot}$), 127 (41%, $J^{\cdot}$), 121 (41%, C_6H_5-$\underset{H}{Si}$-CH_3^+), 1o5 (14%), 91 (28%), 58 (1oo%, $CH_2{=}N(CH_3)_2^+$), 44 (2o%, $CH_2{=}NHCH_3^+$), 3o (32%, $CH_2{=}NH_2^+$)

3.7 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der β-Halogenether (37a,37b)

Zu einer eiskalten Lösung von 0.1 mol trockenem N-Brom-acetamid in 100 ml wasserfreiem Methanol wurden langsam unter kräftigem Rühren 0.1 mol frisch destilliertes Olefin (36a,36b) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei 0 °C und dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Lösung wurde in 200 ml gesättigte Kochsalzlösung gegeben und das abgeschiedene Öl in Ether aufgenommen. Der Etherextrakt wurde zunächst mit 0.5 N Kalilauge und dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Lösung und Einengen im Vakuum wurde der Rückstand fraktioniert.

1. 1-Brom-2-methoxy-2-(4-methyl-phenyl)-propan (37a)

Die Umsetzung von 13.8 g (0.1 mol) N-Brom-acetamid mit 13.22 g (0.1 mol) 1-Methyl-4-isopropenyl-benzol (36a) in 100 ml trockenem Methanol ergab 18.1 g analysenreines (37a).

$C_{11}H_{15}BrO$ MG 243.15

Ausbeute: 18.1 g (74.4 %)

Sdp.: 95 - 97 °C/1.5 Torr

n_D^{20} : 1.5381

Elementaranalyse: Ber.: C 54.33 H 6.22

Gef.: C 54.54 H 6.30

^1H - NMR : δ(ppm) = 1.68 (s, 3H, CH_3) , 2.35 (s, 3H, CH_3) , 3.15 (s, 3H, OCH_3) , 3.52 ("d", 2H, CH_2; J = 3 Hz) , 6.95 - 7.45 (m, 4H, aromat. H)

IR(Film): 2825 (OCH_3), 1085 (C-O), 820 (Aromat, 1.4 disubst.), 730 cm^{-1} (C-Br)

MS(7oeV) : m/e = 244 (2%, $M^{+\cdot}$), 242 (2%, $M^{+\cdot}$), 162 (4%, M^{+}. - HBr), 15o (16%), 149 (1oo%, $M^{+\cdot}$ - CH_2Br) 1o5 (6%), 91 (1o%), 43 (23%, $C_3H_7^{+}$)

2. 1-Brom-2-methoxy-2-phenyl-propan (37b)

13.8 g (o.1 mol) trockenes N-Brom-acetamid wurden in 1oo ml wasserfreiem Methanol gelöst. In die auf -% °C abgekühlte Lösung wurden nun 11.8 g (o.1 mol) Isopropenyl-benzol (36b) getropft und die Reaktionsmischung kräftig gerührt. Fraktionierte Destillation ergab 2o.1 g (37b).

$C_{1o}H_{13}BrO$ MG 229.12

Ausbeute: 2o.1 g (87.6 %)

Sdp.: 72 - 73 °C/o.1 Torr

n_D^{2o} : 1.5462

Elementaranalyse: Ber.: C 52.42 H 5.72

Gef.: C 52.37 H 5.93

^1H - NMR : δ(ppm) = 1.72 (s, 3H, CH_3), 3.15 (s, 3H, OCH_3), 3.58 ("d", 2H, CH_2; J = 3 Hz), 7.2o - 7.7o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 282o (OCH_3), 1o7o (C-O), 7oo cm^{-1} (C-Br)

MS(7oeV) : m/e = 215 (4%, $M^{+\cdot}$ - CH_3), 135 (1oo%, $M^{+\cdot}$ -CH_3Br), 118 (13%), 1o5 (11%), 91 (18%, $C_7H_7^{+}$), 43 (37%, $C_3H_7^{+}$)

3.8 Umsetzung von 1-Brom-2-methoxy-2-(4-methyl-phenyl)-propan (37a) mit Diethylamin

a) 7.0 g (28.8 mmol) (37a) wurden in 100 ml trockenem Toluol gelost, mit einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt und zusammen mit 4.2 g (57.6 mmol) frisch destilliertem Diethylamin 48 h bei 140 °C im Autoklaven gerührt.
Nach Beendigung des Versuches konnte nur die Ausgangsverbindung (37a) isoliert werden.

b) 7.0 g (28.8 mmol) (37a) wurden in 100 ml trockenem Aceton gelöst und nach Zusatz einer Spatelspitze Kaliumjodid zusammen mit 4.2 g (57.6 mmol) frisch destilliertem Diethylamin im Autoklaven bei 140 °C 48 h gerührt.
Aus diesem Ansatz konnte ebenfalls nur das Ausgangsprodukt (37a) isoliert werden.
Ein unter denselben Bedingungen durchgeführter Versuch mit Acetonitril als Lösungsmittel führte zu denselben Ergebnissen.

c) 7.0 g (28.8 mmol) (37a) wurden in 100 ml einer Mischung aus trockenem Toluol und Methanol (9 : 1) gelöst und mit 10.5 g (143.9 mmol) frisch destilliertem Diethylamin sowie einer Spatelspitze Kaliumjodid versetzt.
Dieses Gemisch wurde anschließend 48 h bei 140 °C im Autoklaven erhitzt.
Die erkaltete Reaktionsmischung wurde mit 100 ml trockenem Ether versetzt und das Ammoniumsalz abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand fraktioniert.
Das hierbei erhaltene Produkt konnte durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-

sowie durch 7o-eV-MS-Untersuchungen als das 2.2-Dimethoxy-1-(4-methyl-phenyl)-propan (38a) identifiziert werden.

$C_{12}H_{18}O_2$ MG 194.32

Ausbeute: 5.2o g (92.9 %)

Sdp.: 74 - 75 °C/1.5 Torr

n_D^{2o} : 1.5o51

MS (7oeV) : m/e = 162 (14%, $M^{+\cdot}$ - CH_3OH), 161 (26%), 147 (12%), 1o5 (16%, $M^{+\cdot}$ - $C_4H_9O_2$), 89 (1oo%, $C_4H_9O_2^+$), 43 (32%, $C_3H_7^+$), 31 (5%, $CH_2{=}OH^+$)

IR(Film) : 283o (OCH_3), 1o5o (C-O), 81o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

^1H - NMR : δ(ppm) = 1.1o (s, 3H, CH_3) , 2.25 (s, 3H, CH_3) , 2.8o (s, 2H, CH_2) , 3.2o (s, 6H, OCH_3) , 6.8o - 7.2o (m, 4H, aromat. H)

^{13}C - NMR : δ(ppm) = 2o.9 (q, 1C, C-3) , 21.1 (q, 1C, C-5') , 42.4 (t, 1C, C-1) , 48.o (q, 2C, C-4) , 1o1.7 (s, 1C, C-2) , 128.6 und 129.9 (2d, 2x2C, C-2' und C-3') , 134.29 und 135.34 (2s, 2x1C, C-1' und C-4')

3.9 Umsetzung von N.N-Diethylamino-2-phenyl-2-propanol (4oa) mit Diethylsulfat

1o.4 g (o.o5 mol) (4oa) wurden in der zehnfachen Menge Wasser suspendiert und auf +5 °C abgekühlt. Anschließend wurden 46.3 g (o.3 mol) Diethylsulfat sowie 28o ml (o.7 mol) 1o %-ige Natronlauge zugesetzt und die Reaktionsmischung 1o min unter Eiskühlung kräftig geschüttelt. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend 3o min bei +6o °C gerührt.

Die abgekühlte Lösung wurde mehrmals ausgeethert und die vereinigten Etherextrakte mit wenig Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernung des Ethers konnte durch fraktionierte Destillation nur der eingesetzte Alkohol (4oa) isoliert werden.

3.1o Reaktion von N.N-Diethylamino-2-phenyl-2-propanol (4oa) mit Diazoalkanen

1o.4 g (o.o5 mol) (4oa) wurden mit 4.6 g (o.11 mol) Diazomethan bzw. 6.2 g (o.11 mol) Diazoethan (gelöst in 2oo ml trockenem Ether) unter Zugabe einer Spatelspitze $AlCl_3$ tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurde nochmals etwas $AlCl_3$ zugegeben.

Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit verd. Salzsäure versetzt, die etherische Phase abgetrennt, mit verd. Sodalösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Ethers wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Sowohl der Ansatz mit Diazomethan als auch

der Ansatz mit Diazoethan lieferte nicht den gewünschten ß-Aminoether.

3.11 Veretherung der ß-Aminoalkohole (4oa - 41) mit Methyljodid

Zu einer o.o5 molaren benzolischen Kalium-alkoholat-Lösung der N.N-Dialkylamino-2-aryl-2-propanole (4oa - 41) in 1oo ml trockenem Benzol wurden langsam unter Feuchtigkeitsausschluß 7.1 g (o.o5 mol) frisch destilliertes Methyljodid getropft. Die Lösung wurde anschließend 48 h unter Rückfluß erwärmt.

Die abgeschiedenen Salze wurden abfiltriert und das Filtrat mit wenig Wasser gewaschen. Fraktionierte Destillation ergab die ß-Aminosilylether (44a - 45) in Form schwach gelblich gefärbter Flüssigkeiten.

1. N.N-Diethylamino-2-methoxy-2-phenyl-propan (44a)

Eine Kaliumalkoholatlösung aus 1o.37 g (o.o5 mol) N.N-Diethylamino-2-phenyl-2-propanol (4oa) und 1.95 g (o.o5 mol) Kalium in 1oo ml wasserfreiem Benzol wurde tropfenweise mit 7.1 g (o.o5 mol) Methyljodid versetzt und anschließend unter Rückfluß erwärmt. Fraktionierte Destillation ergab 6.1 g (44a).

$C_{14}H_{23}NO$ MG 221.32

Ausbeute: 6.1o g (55.1 %)

Sdp.: 1o4 - 1o6 °C/4.5 Torr

n_D^{2o} : 1.5o21

Elementaranalyse: Ber.: C 75.97 H 1o.47 N 6.33

Gef.: C 76.o3 H 1o.21 N 5.9o

^{1}H - NMR : δ(ppm) = o.82 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.68 (s, 3H, CH_3) , 2.38 (q, 4H, N-CH_2; J = 7 Hz) , 2.55 ("d", 2H, CH_2; J = 3 Hz) , 3.o5 (s, 3H, OCH_3) , 7.o5 - 7.7o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 282o (OCH_3), 1o7o (C-N), 7oo cm^{-1} (Aromat)

MS(7oeV) : m/e = 221 (2%, $M^{+\cdot}$), 19o (4%, $M^{+\cdot}$ - 31), 86 (1oo%, $C_3H_{12}N^+$), 59 (5o%), 43 (24%), 31 (3%, $CH_2{=}OH^+$), 3o (5o%, $CH_2{=}NH_2^+$)

2. N.N-Diethylamino-2-methoxy-2-(4-methyl-phenyl)-propan (44b)

Die Umsetzung einer Kaliumalkoholatlösung (aus 11.o8 g (o.o5 mol) N.N-Diethylamino-2-(4-methyl-phenyl)-2-propanol (4ob) und 1.95 g (o.o5 mol) Kalium) mit 7.1 g (o.o5 mol) Methyljodid lieferte 6.9 g (44b).

$C_{15}H_{25}NO$ MG 235.35

Ausbeute: 6.9o g (58.6 %)

Sdp.: 93 - 94 °C/o.6 Torr

n_D^{2o} : 1.4975

Elementaranalyse: Ber.: C 76.54 H 1o.71 N 5.95

Gef.: C 76.78 H 1o.62 N 5.91

^{1}H - NMR : δ (ppm) = o.83 (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.67 (s, 3H, CH_3) , 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.4o (q, 4H, N-CH_2, J = 7 Hz) , 2.52 ("d", 2H, CH_2; J = 3 Hz) , 6.9o - 7. 4o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 282o (OCH_3), 1o6o (C-N), 82o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

MS(7oeV) : m/e = 235 (3%, $M^{+\cdot}$), 149 (15%, $M^{+\cdot}$ - 86),
86 (1oo%, $(C_2H_5)_2N\text{-}CH_2^+$), 58 (31%, $C_3H_8N^+$),
43 (23%), 3o (32%, $CH_2{=}NH_2^+$), 28 (47%, $C_2H_4^{+\cdot}$)

3. N.N-Diethylamino-2-methoxy-2-(4-methoxy-phenyl)-propan (44c)

Zur Synthese von (44c) wurden eine Kaliumalkoholatlösung aus 1.95 g (o.o5 mol) Kalium und 11.87 g (o.o5 mol) N.N-Diethylamino-2-(4-methoxy-phenyl)-2-propanol (4oc) sowie 7.1 g (o.o5 mol) Methyljodid eingesetzt.
Nach zweimaliger fraktionierter Destillation wurden 6.7 g analysenreines (44c) isoliert.

$C_{15}H_{25}NO_2$ MG 251.35
Ausbeute: 6.7o g (53.8 %)
Sdp.: 12o - 121 °C/o.9 Torr
n_D^{2o} : 1.5o89
Elementaranalyse: Ber.: C 71.67 H 1o.o3 N 5.57
Gef.: C 71.53 H 9.65 N 5.5o

^1H - NMR : δ(ppm) = o.9o (t, 6H, CH_3; J = 7 Hz) , 1.42 (s, 3H, CH_3) , 2.4o (q, 4H, $N\text{-}CH_2$; J = 7 Hz) , 2.7o ("d", 2H, CH_2; J = 4 Hz) , 3.oo (s, 3H, OCH_3) , 3.78 (s, 3H, OCH_3) , 6.6o - 7.5o (m, 4H, aromat. H)

IR(Film) : 283o (OCH_3), 1o4o (C-N), 83o cm^{-1} (Aromat, 1.4 disubst.)

MS(7oeV) : m/e = 251 (2%, $M^{+\cdot}$), 165 (13%, $M^{+\cdot}$ - 86),
86 (1oo%, $(C_2H_5)_2N\text{-}CH_2^+$), 58 (18%, $C_3H_8N^+$),
43 (13%), 3o (26%, $CH_2{=}NH_2^+$), 28 (77%, $C_2H_4^{+\cdot}$)

4. N.N-Dimethylamino-2-methoxy-2-phenyl-propan (45)

Bei der Reaktion einer Kaliumalkoholatlösung (aus 8.96 g (o.o5 mol) N.N-Dimethylamino-2-phenyl-2-propanol (41) und 1.95 g (o.o5 mol) Kalium) mit 7.1 g (o.o5 mol) Methyljodid in benzolischer Lösung konnte (45) in 61 %-iger Ausbeute erhalten werden.

$C_{12}H_{19}NO$ MG 193.27

Ausbeute: 5.9 g (61 %)

Sdp.: 74 -75 °C/1.5 Torr

n_D^{2o} : 1.5o98

Elementaranalyse: Ber.: C 74.57 H 9.91 N 7.24

Gef.: C 74.36 H 1o.o1 N 7.15

^1H - NMR : δ(ppm) = 1.62 (s, 3H, CH_3) , 2.14 (s, 6H, $N-CH_3$) , 2.48 ("d", 2H, CH_2; J = 3 Hz) , 3.o2 (s, 3H, OCH_3) , 7.oo - 7.6o (m, 5H, aromat. H)

IR(Film) : 282o (OCH_3), 1o7o (C-N), 7oo cm^{-1} (Aromat)

MS(7oeV) : 193 (5%, $M^{+\cdot}$), 135 (2o%, $M^{+\cdot}$ - 58), 58 (1oo%, $(CH_3)_2N-CH_2^+$), 43 (31%), 3o (1o%, $CH_2=NH_2^+$), 28 (43%, $C_2H_4^{+\cdot}$)

4 Pharmakologischer Anhang

Bisherige pharmakologische Untersuchungen [48] einiger ß-Aminosilylether (16a,17a,19a,22a,23a,16b,17b,22b,23b,19b) an isolierten Vorhofpräparaten von Meerschweinchen ergaben folgenden Sachverhalt:
Die Verbindungen (19b,22b) zeigten ausgeprägt positives inotropes Verhalten, d.h. sie erhöhten die Kontraktionskraft des Vorhofpräparates.
Die übrigen Verbindungen zeigten mit Ausnahme der Verbindung (19a), die stark negativ inotropes Verhalten zeigte, nur geringe inotrope Wirkung.
Die sympathomimetische Wirksamkeit der Substanzen scheint hauptsächlich indirekter Art zu sein, da die Wirkung nach Vorbehandlung mit Reserpin in allen Fällen aufgehoben ist. Die getesteten Siliciumverbindungen setzen also offenbar aus den körpereigenen Speichern Sympathomimetika frei. Da durch Einwirkung von Reserpin die Speicher leergeräumt werden, kann die Auslösung einer Wirkung nicht oder nur stark vermindert stattfinden.

Ein erhebliches Problem bei der Durchführung der pharmakologischen Tests stellte die schlechte Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindungen in Wasser dar. Möglicherweise sind aus diesem Grund die erhaltenen Wirkungsintensitäten schwächer als bei vollständiger Lösung der Substanzen.

5 Zusammenfassung

Adrenalinähnliche ß-Aminosilylether sind durch eine mehrstufige Synthese in guten Ausbeuten zugänglich.

Hierzu wurde zunächst unter Feuchtigkeitsausschluß das durch Photochlorierung aus Dichlor-dimethyl-silan erhältliche Chlormethyl-dichlor-methyl-silan (12) mit Arylmagnesiumbromiden (13a - 13d) zu Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silanen (14a - 14d) umgesetzt. Als Aryl-Reste fanden die folgenden Gruppen Verwendung: Phenyl- (13a,14a) , p-Anisyl (13b,14b) , m-Anisyl- (13c,14c) , p-Tolyl- (13d,14d). Es zeigte sich hierbei, daß die Ausbeuten der Verbindungen (14a - 14d) in Abhängigkeit von Art und Stellung des Substituenten am Aromten stark differierten.

Die in Ausbeuten zwischen 52 % und 72 % erhaltenen Aryl-chlor-chlormethyl-methyl-silane (14a - 14d)konnten durch Alkoholyse in die entsprechenden Aryl-chlormethyl-ethoxy-methyl-silane (15a - 15d) überführt werden. Als Hilfsbase wurde bei dieser Umsetzung eine 1 : 1 Mischung aus Pyridin und Pyridinhydrochlorid verwendet, da bei ausschließlicher Verwendung von Pyridin (also ohne Zusatz von Pyridinhydrochlorid) die gewünschten Produkte (15a - 15d) nicht oder nur in schlechten Ausbeuten erhältlich waren. Die erhaltenen Verbindungen (15a - 15d) konnten ebenso wie die Verbindungen (14a - 14d) durch IR-, ^{1}H-NMR- und 7o eV Massenspektroskopie charakterisiert werden.

Den letzten Schritt der Synthese der ß-Aminosilylether

bildete die Umsetzung der Aryl-chlormethyl-ethoxy-methyl-silane (15a - 15d) mit verschiedenen primären und sekundären Aminen. Die Charakterisierung der in Form hochsiedender, farbloser bis leicht gelblicher Flüssigkeiten erhaltenen N-Alkyl-aminomethyl-aryl-ethoxy-methyl-silane (bei Verwendung primärer Amine) bzw. N.N-Dialkyl-aminomethyl-aryl-ethoxy-methyl-silane (bei Verwendung sekundärer Amine) (16a - 26d) erfolgte ebenfalls durch spektroskopische sowie durch elementaranalytische Untersuchungen.

Versuche, die analysenreinen Verbindungen (16a - 26d) durch Derivatisierung auch auf chemischem Wege weiter zu charakterisieren führten nicht zu den erwarteten Ammoniumsalzen, sondern unter Dimerisierung des Moleküls zu den Ammoniumsalzen der entsprechenden Disiloxane.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese analoger Kohlenstoffverbindungen.

Es zeigte sich, daß eine Synthese der gewünschten ß-Aminoether in Analogie zur Herstellung der Silicium-verbindungen (16a - 26d) nicht möglich war. Bei den Versuchen, durch Umsetzung von ß-Halogenethern (1-Brom-2-methoxy-2-(4-methyl-phenyl)-propan (37a)) mit Aminen in Toluol/Methanol (9:1) die ß-Aminoether darzustellen, wurde vielmehr 2.2-Dimethoxy-1-(4-methyl-phenyl)-propan (38a) erhalten. Die Struktur des erhaltenen Acetals (38a) konnte durch IR-, ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und 7o eV MS- Untersuchungen bewiesen werden.

Die Synthese der bisher unbekannten N.N-Dialkylamino-2-methoxy-2-aryl-propane (44a - 45) gelang durch Veretherung

der N.N-Dialkylamino-2-aryl-2-hydroxy-propane (40a - 41). Hierbei zeigte es sich, daß nur durch Umsetzung ihrer Kaliumalkoholate (42a - 43) mit Methyljodid eine Überführung der N.N-Dialkylamino-2-aryl-2-hydroxy-propane (40a - 41) in die entsprechenden N.N-Dialkylamino-2-aryl-2-methoxy-propane (44a - 45) möglich war. Versuche die obigen Verbindungen (40a - 41) mit Dialkylsulfaten oder Diazoalkanen zu verethern führten aufgrund sterischer und elektronischer Effekte nicht zu den gewünschten Produkten.

Erste stichprobenartige pharmakologische Untersuchungen einiger ß-Aminosilylether lassen eine sympathomimetische Wirkung vermuten. Auffällig hierbei ist die unterschiedliche Intensität der pharmakologischen Wirkung der einzelnen Substanzen, die in Abhängigkeit sowohl von der vorhandenen Aminofunktion als auch der Arylgruppen im Bereich von positiv inotroper Wirkung bis zu negativ inotroper Wirkung variiert.

6 Literaturverzeichnis

1) R. Tacke, Chem. Unserer Zeit 14 (1980), 6

2) R. Tacke and U. Wannagat, "Bioactive Organosilicon Compounds" in Topics in Current Chemistry 84, Springer Verlag, Berlin-New York-Heidelberg 1979

2a) M.G. Voronkov, "Biological Activity of Silatranes" in Topics in Current Chemistry 84, Springer-Verlag, Berlin-New York-Heidelberg 1979

3) M.G. Voronkov, G.J. Zelchan und E. Lukevitz, "Silizium und Leben", Akademie Verlag, Berlin 1975

4) E. Reimann, Deutsche Apotheker Zeitung 46 (1978), 1743

5) U. Wannagat, Bild der Wissenschaft 12 (1977), 130

6) C.L. Frye, G.E. Vogel and J.A. Hall, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961), 996

7) A.B. Finestone, U.S. Pat. 2.953.545 (1960); Chem. Abstr. 55 (1961), 4045

8) A.B. Finestone, Ger. Pat. 1.131.681 (1962); Chem. Abstr. 58 (1963), 4598

9) A.F. Hollemann und E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter & Co, Berlin 1971

10) R.J. Fessenden and J.S. Fessenden, Adv. Drug Res. 4 (1967), 95

11) E. Ruschig, "Arzneimittel, Entwicklung, Wirkung, Darstellung" Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972

12) F.H. Meyers, E. Jawetz und A. Goldfien, "Lehrbuch der Pharmakologie", Springer Verlag, Berlin 1975

13) W. Graubner, Angew. Chem. 66 (1954), 371

14) B. Solonki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier, Angew. Chem. 92/1 (198o), 56

15) G. Maier, G. Mihn und H.P. Reisenauer, Angew. Chem. 92/1 (198o), 58

16) V. Bažant, V. Chvalovský and J. Rathonský, "Organosilicon Compounds" Bd.1, Academic Press, New York 1965

17) V. Bažant, V. Chvalovský and J. Rathonský, "Handbook of of Organosilicon Compounds", Marcel Dekker Inc., New York 1973

18) M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich and Yu.A. Yuzhelevskii, "The siloxane Bond", Chapter 5, Consultants Bureau, New York 1978

19) S. Pawlenko in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Bd. XIII/5, S. 189, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 198o

2o) W. Gerrard and A.N. Woodhead, J. Chem. Soc 1951, 519

21) C. Ferri, "Reaktionen der Organischen Synthese", Georg Thieme Verlag, Stuutgart 1978

22) R. Schwarz und W. Kuchen, Chem. Ber. 89 (1956), 169

23) M.E. Fourneau et M.A. Haller, C.R. Acad. Sci. 138 (19o4), 766

24) J.D. Riedel, Dt. Pat. 169.746 (19o3); Chem. Zentralbl. 77/I (19o6), 1584

25) J.D. Riedel, Dt. Pat. 169.819 (19o3); Chem. Zentralbl. 77/I (19o6), 1586

26) J.D. Riedel, Dt. Pat. 199.148 (19o5); Chem. Zentralbl. 79/II (19o8), 122

27) M.M. tieffeneau, Ann. Chim. (Paris) (8)1o (19o7), 182

28) D.G. Jones and J.G. Mackay Brenner, U.S. Pat. 2.455.776 (1946); Chem. Zentralbl. 1948E , 3o8

29) A. Roedig in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Bd. V/4, 142, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960

3o) C.A. Lobry de Bruyn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26 (1893), 268

31) J.W. Brühl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36 (19o3), 1722

32) M.L. Dhar, E.D. Hughes, C.K. Ingold, A.M.M. Mandour, G.A. Maw and L.I. Woolf, J. Chem. Soc. 1948, 2o93

33) L.J. Andrews and R.M. Keefer, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3557

34) V.A. Stoute and M.A. Winnik, Can. J. Chem. 53(23) (1975), 35o3

35) H.Meerwein in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Bd. VI/3, 229, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965

35a) C.J. Lancelot, d.J. Cram and P.v.R. Schleyer in "Carbonium Ions Vol.III, Wiley-Interscience, New-York 1972

36) H. Meerwein in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Bd. VI/3, 33, Georg Thieme Verlag, Stuutgart 1965

37) J.v. Braun, E. Anton und K. Weißbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63 (193o), 2847

38) Eu. Müller und W. Rundel, Angew. Chem. 7o (1958), 1o5

39) Eu. Müller, B. Zeeh, R. Heischkeil, H. Fricke und H. Suhr, Liebigs Ann. Chem. 662 (1963), 38

4o) Eu. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7 (1966-67), 129

41) M. Neemann and W.S. Johnson, Org. Synth. Coll. Vol. V (1973), 245

42) Organikum, VEB Dt. Verlag d. Wissenschaft, Berlin 1974

43) Ng.Ph. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem. 556 (1943), 1

44) R.H. Krieble and J.R. Elliott, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 181o

45) L.F. Fieser and M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis" Vol. 1, John Wiley & Sons Inc., New York-London-Sydney 1967

46) E.A. Werner, J. Chem. Soc. 115 (1919), 1o93

47) F. Eisenlohr und L. Schulz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57 (1924), 18o8

48) K. Greeff, H. Tauffik, Universität Düsseldorf, Private Mitteilungen

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Leonhard Birkofer,

danke ich für das wohlwollende Interesse, mit dem er die Ausführung der vorliegenden Arbeit begleitete. Durch sein mir erwiesenes Vertrauen fühle ich mich ihm besonders verpflichtet.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts , die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Für die pharmakologischen Untersuchungen im Institut für Pharmakologie der Universität Düsseldorf bin ich dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. K. Greeff und seiner Mitarbeiterin Frau H. Tauffik zu besonderem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 6.4.1954 wurde ich in Köln als Sohn des kaufmännischen Angestellten Willy Bockhorst und seiner Frau Margarethe geboren.

Von 1960-1964 besuchte ich die Volksschule der Stadt Köln in Köln-Zollstock, Vorgebirgsstr. .

Ab 1964 besuchte ich das Staatliche Friedrich-Wilhelm-Gymnasium in Köln.

1967 wechselte ich zum Neusprachlichen Gymnasium Rodenkirchen, wo ich im Mai 1973 die Reifeprüfung ablegte.

Dem Abitur folgte im WS 1973/74 die Aufnahme des Studiums im Fach Chemie an der Universität Düsseldorf. Hier legte ich im April 1976 meine Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Im Oktober 1978 bestand ich das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen, das mit der Fertigstellung der Diplomarbeit im Oktober 1979 abgeschlossen wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde, wie meine Diplomarbeit, im Institut für Organische Chemie I der Universität unter der Anleitung von Prof. Dr. L. Birkofer in der Zeit von Januar 1980 bis März 1983 durchgeführt.

In diesem Institut wurde ich seit 1978 als stud./wiss. Hilfskraft beschäftigt.

Druck: Hundt Druck GmbH, Zülpicher Str. 220, 5000 Köln 41, Tel. (0221) 444152